АКАДЕМИЯ НАУК СССР

J. Phys Chem.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

SOCIETY OF

ТОМ XXXV

III

ВЫПУСК 7 ИЮЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1961

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ,
Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ,
Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН,
К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главного редактора: С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ

Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

Адрес редакции: Москва, Кузнецкий мост, 9/10

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

ТЕРМОДИНАМИКА ОДНОТИПНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ОДНОТИПНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. А. Киреев

Ранее [1] автором была рассмотрена связь между значениями констант равновесия однотипных реакций при одинаковой температуре и между температурами, отвечающими одинаковым значениям констант равновесия. В настоящей статье рассматриваются соотношения между основными термодинамическими параметрами однотипных химических реакций и однотипных соединений, дающие возможность полнее использовать соответствующие экспериментальные данные.

Параметры двух однотипных реакций при одинаковых температурах. Для двух однотипных реакций X и Y отношение их тепловых эффектов ΔH°_X и ΔH°_Y при одинаковой температуре

$$\alpha = \frac{\Delta H^\circ_Y}{\Delta H^\circ_X} \qquad (1)$$

обычно сохраняет практически постоянное значение в достаточно широком интервале температур. В справедливости этого можно убедиться как путем прямого сопоставления тепловых эффектов, так и путем проверки правильности вытекающих отсюда соотношений между другими термодинамическими параметрами однотипных реакций. На практике широко используется допущение о независимости теплового эффекта реакции от температуры. Очевидно, допущение о независимости от температуры отношения тепловых эффектов двух однотипных реакций является значительно шире применимым.

При этом допущении, дифференцируя равенство

$$\Delta H^\circ_Y = \alpha \Delta H^\circ_X \qquad (1а)$$

по температуре и зная, что изменение теплоемкости системы при реакции при постоянном давлении $\Delta C^\circ_p = [\partial (\Delta H^0) / \partial T]_p$, легко получить приближенное соотношение между ΔC°_p двух однотипных реакций при одинаковой температуре в форме

$$\Delta C^\circ_{pY} = \alpha \Delta C^\circ_{pX}. \qquad (2)$$

Отсюда следует, что $\Delta C^\circ_{pY} / T = \alpha \Delta C^\circ_{pX} / T$. Зная, что $\Delta C^\circ_p / T = [\partial (\Delta S^\circ) / \partial T]_p$, где ΔS° — изменение энтропии при реакции в стандартных условиях, имеем

$$\left(\frac{\partial (\Delta S^\circ_Y)}{\partial T} \right)_p = \alpha \left(\frac{\partial (\Delta S^\circ_X)}{\partial T} \right)_p.$$

Интегрируя это равенство, получаем уравнение, связывающее изменения энтропии при двух однотипных реакциях при одинаковой темпера-

туре в стандартных условиях:

$$\Delta S^{\circ}_Y = \alpha \Delta S^{\circ}_X - b, \tag{3}$$

где — b — постоянная интегрирования, определяемая по известным значениям ΔS°_X и ΔS°_Y при одной какой-нибудь температуре или другим путем (см. ниже). Это соотношение было указано автором ранее [2].

Изменение изобарного потенциала Z (функции Гиббса ζ, свободной энтальпии) для реакции X определяется соотношением

$$\Delta Z^{\circ}_X = \Delta H^{\circ}_X - T \Delta S^{\circ}_X. \tag{4}$$

Умножая все члены этого равенства на α, вычитая полученное произведение из соотношения $\Delta Z^{\circ}_Y = \Delta H^{\circ}_Y - T \Delta S^{\circ}_y$ и учитывая равенства (1а) и (3), получаем уравнение

$$\Delta Z^{\circ}_Y = \alpha \Delta Z^{\circ}_X + bT \tag{5}$$

или

$$\frac{\Delta Z^{\circ}_Y}{T} = \alpha \frac{\Delta Z^{\circ}_X}{T} + b, \tag{6}$$

которое связывает изменения изобарного потенциала двух однотипных реакций в стандартных условиях при одинаковой температуре.

Для потенциала $\Phi^{*}_T = -(Z^{\circ}_T - H^{\circ}_0) / T$ отсюда получается соответственно

$$\Delta \Phi^{*}_Y = \alpha \Delta \Phi^{*}_X - b. \tag{7}$$

Несколько другим путем эти соотношения могут быть получены из выведенного автором ранее [2] уравнения, связывающего константы равновесия K_X и K_Y двух однотипных реакций при одинаковой температуре в форме

$$\lg K_Y = \alpha \lg K_X + \beta, \tag{8}$$

где постоянная α имеет то же значение, определяемое равенством (1), а

$$\beta = b/2{,}303R. \tag{9}$$

Эти уравнения выражают в линейной форме соотношение между значениями рассматриваемой функции для двух однотипных реакций при одинаковой температуре. Для каждой данной пары реакций постоянные α и b имеют одинаковое численное значение во всех этих уравнениях. Если для реакции X рассматриваемая функция известна для различных температур (в табличной форме или в форме уравнения), то соответствующее уравнение дает возможность определить (или выразить аналитически) значения этой функции для реакции Y при тех же температурах. Постоянная α может быть определена по известным ΔH°_X и ΔH°_Y при какой-нибудь одинаковой температуре, в частности при 25°. При известной α постоянную b можно определить по значениям ΔS°_X и ΔS°_Y (или ΔZ°_X и ΔZ°_Y или K_X и K_Y) при одинаковых температурах. Разумеется, могут быть использованы и другие пути определения постоянных α и b. Соотношение между ΔC°_p как величинами, являющимися производными от ΔH°, значительно более требовательно к степени однотипности веществ и в общем соблюдается хуже, чем другие соотношения, в особенности при невысоких температурах.

Для процессов, происходящих при постоянном объеме, аналогичные соотношения существуют и для величин ΔU и ΔF (изменения изохорного потенциала, свободной энергии Гельмгольца A).

Степень однотипности аналогичных соединений двух данных элементов может быть неодинаковой для разных валентных состояний [3]. Поэтому однотипность реакций в таких случаях бывает меньшей, если реакции сопровождаются изменением валентного состояния этих элементов. Так, для реакций образования аналогичных соединений из простых веществ степень однотипности нередко бывает заметно меньшей, так как элементы (в частности металлы) в виде простых веществ могут быть менее однотипными, чем соответствующие их окислы (или другие соединения). Так как сера и хром в виде простых веществ не являются однотипными, то реакции образования сульфатов и хроматов из окислов должны быть более однотипными, чем из простых веществ.

Из органических соединений однотипными, строго говоря, являются лишь такие соединения [4], которые можно рассматровать как аналогичные производные одного данного углеводорода, например, C_2H_5OH и C_2H_5SH или C_6H_5Cl и C_6H_5Br. Однотипными реакциями являются аналогичные реакции их, например, реакции

$$CH_2 = CH_2 + H_2O = C_2H_5OH, \qquad (а)$$

$$CH_2 = CH_2 + H_2S = C_2H_5SH. \qquad (б)$$

Различные члены данного гомологического ряда, обладающие аналогичным строением, по соотношению между их свойствами весьма сходны с однотипными соединениями (кроме первых членов ряда). То же относится и к аналогичным реакциям их, рассмотрение которых для упрощения можно объединять с рассмотрением обычных однотипных реакций. Некоторые соотношения между аналогичными параметрами таких реакций бывают даже более простыми, чем для обычных однотипных реакций. Так, для высших гомологов, обладающих аналогичным строением, для таких реакций при одинаковых температурах [1,4] $a = 1$ и $b = 0$, откуда $\Delta H^\circ_X = \Delta H^\circ_Y$, $\Delta S^\circ_X = \Delta S^\circ_Y$, $\Delta Z^\circ_X = \Delta Z^\circ_Y$ и $K_X = K^\circ_Y$. Однако надо учитывать, что все это относится только к таким аналогичным реакциям гомологов, в уравнения которых однотипные соединения входят с одинаковыми стехиометрическими коэффициентами, например реакции $н\text{-}C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow н\text{-}C_nH_{2n+2}$. Реакции же, не удовлетворяющие этому условию, например реакции образования гомологов из простых веществ или реакции их полного сгорания вследствие различия стехиометрических коэффициентов и соответствующего различия изменения энтропии, как было указано автором ранее [2, 4], не являются однотипными.

Таблица 1

Теплоты образования $\Delta H^\circ_{об}$ (*ккал/моль*) метатитанатов магния и кальция и соотношение между ними

T, °K	$\Delta H^\circ_{об}$		α
	$MgTiO_3$	$CaTiO_3$	
0	—374,3	—393,7	1,054
100	—374,5	—394,8	1,054
200	—375,4	—395,4	1,053
298,16	—375,6	—395,5	1,053
500	—375,2	—394,9	1,053
700	—374,5	—394,3	1,053
900	—373,9	—393,6	1,053

Хорошая применимость ур. (8) к химическим реакциям самого различного рода — гомогенным и гетерогенным, органическим и неорганическим, была показана ранее [1]. Поэтому для иллюстрации применимости описанных выше соотношений для ΔH°, ΔS°, ΔZ° и других достаточно ограничиться несколькими примерами.

В табл. 1 приведен пример постоянства α, наблюдаемого при сопоставлении теплот образования $\Delta H^\circ_{об}$ метатитанатов магния и кальция при разных температурах, хотя каждая из этих величин проходит через отчетливый максимум в районе 300°K и магний не является полным аналогом кальция и не принадлежит щелочноземельным металлам. Значения $\Delta H^\circ_{об}$ взяты из сводок [5, 6]. Сопоставление доведено до температуры плав-

ления магния (921,9°К), причем полиморфное превращение кальция при 723°К (Ca II → Ca I) не нарушило общей закономерности ввиду незначительности его теплового эффекта ($\Delta H = 0{,}2$ *ккал/моль*). Точность расчета по описанным уравнениям характеризуется постоянством α. В данном случае возможная ошибка (в процентном выражении) равна наибольшему различию в значениях α (в %). Точность расчета зависит от степени однотипности веществ, от величины рассматриваемого интервала температур и его расположения (в области низких температур точность может быть значительно меньшей). В благоприятном случае, как в данных табл. 1, возможная ошибка расчета в интервале от 200 до 900°К не превышает 0,1%, в других случаях она возрастает до нескольких процентов. Но, кроме случаев, когда ΔH малы по абсолютной величине или противоположны по знаку, всегда полученные результаты являются более точными, чем результаты, полученные на основе допущения о независимости ΔH° от температуры, или других подобных допущений.

Таблица 2

Тепловые эффекты ΔH°_T (*ккал/моль*) реакции (а) и (б) и соотношение между ними

T, °K	ΔH°_T		α
	реакция (а)	реакция (б)	
298,16	—10,938	—18,71	1,711
400	—10,976	—18,79	1,712
600	—10,887	—18,64	1,712

В табл. 2 сопоставлены тепловые эффекты реакции (а) и (б), рассчитанные по теплотам образования участвующих в них веществ при разных температурах по сводке данных, приведенных А. А. Введенским [7]. Для иллюстрации значения различия валентного состояния элементов в исходных веществах и в продуктах реакции отметим, что отношение теплот образования C_2H_5OH и C_2H_5SH из простых веществ (сера в форме S_2 — газ) изменяется в том же температурном интервале от 2,13 до 1,98, т. е. более значительно, чем α в табл. 2.

Таблица 3

Изобарный потенциал образования $\Delta Z^\circ_{об}$ (*ккал/моль*) HF, HBr и HJ из двухатомных молекул элементов (все в состоянии идеального газа) при разных температурах по справочным данным [5] и рассчитанный по уравнению (6) по хлористому водороду

T, °K	$\Delta Z^\circ_{об}$HCl по [5]	$\Delta Z^\circ_{об}$ HF		$\Delta Z^\circ_{об}$ HBr		$\Delta Z^\circ_{об}$ HJ	
		по [5]	рассчит. по (6)	по [5]	рассчит. по (6)	по [5]	рассчит. по (6)
250	—22,65	—	—64,59	—12,94	—12,93	—1,87	—1,89
298,16	—22,776	—64,70	—64,70	—13,08	—13,05	—2,02	—2,02
400	—23,01	—64,86	—64,84	—13,33	—13,29	—2,26	—2,28
500	—23,22	—65,01	—64,92	—13,55	—13,52	—2,49	—2,54
600	—23,42	—65,15	—64,97	—13,75	—13,73	—2,69	—2,81
700	—23,60	—65,28	—64,97	—13,94	—13,94	—2,88	—3,06
800	—23,77	—65,39	—64,93	—14,11	—14,15	—3,07	—3,32
900	—23,93	—65,49	—64,87	—14,28	—14,34	—	—
1000	—24,09	—65,59	—64,80	—14,45	—14,53	—	—
α	—	2,910		0,5589		0,0562	
b	—	+5,302		—1,074		—2,48	

В табл. 3 сопоставлены значения изобарного потенциала образования $\Delta Z^\circ_{об}$, HF, HBr и HJ из двухатомных молекул элементов в состоянии идеального газа по справочным данным [5] и рассчитанные по (5) по HCl; для определения параметров α и *b* использовались значения $\Delta H^\circ_{об}$ и $\Delta Z^\circ_{об}$ всех галогеноводородов при 25° по [5]. При более высоких

температурах расхождения возрастают, по-видимому, вследствие усиления электронных возбуждений.

В основе всех этих соотношений лежит только одно допущение (1) о независимости отношения α от температуры. Это допущение не применимо к таким однотипным реакциям, в которых тепловые эффекты очень малы, проходят через нуль (хотя бы одной из реакций) или когда ΔH°_X и ΔH°_Y противоположны по знаку. В таких случаях обычно можно применить второй вариант метода однотипных реакций, в основе которого лежит допущение, что разность $(\Delta H^\circ_Y - \Delta H^\circ_X)$ можно принять не зависящей от температуры. Ранее были описаны [3] соотношения между основными термодинамическими параметрами однотипных реакций, отвечающие этому допущению. Так, теплоты образования фурана [8] и тиофена [9] противоположны по знаку. С повышением температуры они изменяются в одну сторону — в сторону меньших положительных значений (тиофен) или больших по абсолютной величине отрицательных значений (фуран). Поэтому отношение их теплот образования сильно изменяется с температурой. Однако разность их в интервале от 298 до 1000°К довольно постоянна, колеблясь в пределах от 19,62 до 20,69, но не проявляя хода.

Параметры двух однотипных соединений при одинаковых температурах. Соотношения, подобные (1)—(8) или близкие им в той или другой форме, могут быть отнесены и к однотипным соединениям. Однако границы применимости их в этих случаях значительно уже, чем при сопоставлении однотипных реакций. Большей частью это объясняется тем, что индивидуальные отклонения в ходе низкотемпературной теплоемкости некоторых элементов приводят к значительному различию свойств их однотипных соединений. При сопоставлении однотипных реакций влияние этих индивидуальных отклонений существенно ослабляется, так как они параллельно и примерно одинаково изменяют свойства соединений элементов, участвующих в реакции в качестве исходных веществ и в качестве конечных продуктов. Поэтому на термодинамические параметры однотипных реакций эти отклонения влияют значительно слабее.

Соотношение между значениями энтальпии $(H^\circ_T - H^\circ_0)$ двух однотипных веществ X и Y, отвечающие уравнению (1), может быть представлено в форме

$$(H^\circ_T - H^\circ_0)_Y = \alpha (H^\circ_T - H^\circ_0)_X. \qquad (10)$$

Однако различие в ходе низкотемпературной теплоемкости сильно ограничивает применимость уравнения (10), и ко многим однотипным соединениям, у которых аналогичные элементы обладают различным ходом теплоемкости, оно практически неприменимо.

В тех случаях, когда влияние этого фактора становится достаточно малым уже к 298°К, можно вместо уравнения (10) воспользоваться легко получаемым из него уравнением

$$(H^\circ_T - H^\circ_{298})_Y = \alpha (H^\circ_T - H^\circ_{298})_X. \qquad (11)$$

Для более общего случая ему отвечает уравнение

$$(H^\circ_T - H^\circ_{T_1})_Y = \alpha (H^\circ_T - H^\circ_{T_1})_X, \qquad (12)$$

где T_1 означает какую-нибудь температуру, выше которой указанные особенности хода низкотемпературной теплоемкости не отражаются существенно на сопоставлении величин $(H^\circ_T - H^\circ_{T_1})$. Для веществ достаточно однотипных часто оказывается возможным принять T_1 равным 273,15, что соответствует условиям, обычно используемым в теплотехнических ра-

ботах. Разности $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)$ и $(H_T^\circ - H_{T_1}^\circ)$ представляют возрастание энтальпии при повышении температуры от 298 до T или от T_1 до T. Они не зависят от значений теплоемкости при более низких температурах. Поэтому уравнения (11) и (12) шире и лучше применимы, чем уравнение (10). Эти уравнения имеют еще то преимущество, что могут использоваться и для веществ, для которых данные о низкотемпературной теплоемкости отсутствуют.

В табл. 4 показаны примеры хорошей применимости уравнения (10). Данные для фурана взяты из работы [8], для тиофена — из работы [9],

Таблица 4

Энтальпии $(H_T^\circ - H_0^\circ)$ (*ккал/моль*) некоторых пар однотипных веществ в состоянии идеального газа и соотношения между ними

T, K°	$H_T^\circ - H_0^\circ$		α_1	$H_T^\circ - H_0^\circ$		α_2	$H_T^\circ - H_0^\circ$		α_3	α_4
	окись этилена по [7]	этиленсульфид по [7]		тиофен по [9]	фуран по [8]		3-метилтиофен по [7]	2-метилтиофен по [10]		
298	2,613	2,732	1,05	3,176	2,952	0,93	4,133	4,212	1,019	1,30
400	3,957	4,231	1,07	5,246	4,836	0,92	6,792	6,873	1,012	1,29
500	5,603	6,041	1,08	7,780	7,190	0,92	10,02	10,105	1,009	1,29
600	7,534	8,120	1,08	10,71	9,954	0,93	13,74	13,84	1,007	1,28
700	9,709	10,420	1,07	13,94	13,027	0,93	17,86	18,00	1,008	1,28
800	—	—	—	17,44	16,360	0,94	22,31	22,49	1,008	1,28
900	—	—	—	21,14	19,899	0,94	27,03	27,27	1,009	1,28
1000	—	—	—	25,01	23,610	0,94	31,99	32,28	1,009	1,28

для 2-метилтиофена — из работы [10], а остальные — из сводки А. А. Введенского [7]. Значения α_4 относятся к сопоставлению тиофена и 3-метилтиофена, т. е. не однотипных веществ в строгом смысле, а двух гомологов. Заметное изменение α_4 с температурой объясняется в этом случае, по-видимому, тем, что эти два соединения представляют собой первые члены данного гомологического ряда и по своему строению различаются больше, чем высшие гомологи между собой.

Подобное же сопоставление энтальпии метатитанатов магния и кальция (а также стронция, бария и железа), произведенное по данным сводки [5], показывает значительное изменение α с температурой. Это объясняется в основном различием хода низкотемпературной теплоемкости этих веществ. Поэтому сопоставление величин $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)$ тех же веществ в интервале от 400 до 1500°K приводит к большему постоянству α. Такой же результат получается при сопоставлении $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)$ ортотитанатов магния, стронция, бария и железа [5], ферритов магния и железа [11], ортосиликатов магния и железа по данным [12]. Эти результаты частично представлены в табл. 5. Примерно такое же постоянство наблюдается и при сопоставлении Mg_2SiO_4 с Mg_2TiO_4. При этом, судя по имеющимся данным, для однотипных солей (ортотитанаты и ортосиликаты) двух данных металлов (Mg^{2+} и Fe^{2+}) численные значения α близки между собой.

Так, для ортотитанатов для температур от 400 до 1500°K α (Fe/Mg) колеблется в пределах от 1,12 до 1,07, а для ортосиликатов — от 1,11 до 1,09, т. е. практически одинаково в обоих случаях.

Для теплоемкостей по причинам, указанным выше, соотношения, аналогичные уравнению (10), применимы в гораздо более узких пределах и по веществам (только при достаточно высокой степени однотипности) и по температуре (только при достаточно высоких температурах). Условия и границы их применимости требуют еще дальнейшего выяснения. Пока

Таблица 5

Возрастание энтальпии $H^\circ_T - H^\circ_{298}$ (*ккал/моль*) метатитанатов кальция и стронция, ортосиликатов магния и железа и ферритов магния и кальция и соотношения между ними

T, °K	$H^\circ_T - H^\circ_{298}$		α	$H^\circ_T - H^\circ_{298}$		α	$H^\circ_T - H^\circ_{298}$		α
	$CaTiO_3$	$SrTiO_3$		Mg_2SiO_4	Fe_2SiO_4		$MgFe_2O_4$	$CaFe_2O_4$	
400	2680	2531	1,059	3100	3440	1,110	3860	3940	0,980
500	5430	5171	1,050	6520	7210	1,106	7870	7900	0,998
600	8300	7921	1,048	10180	11190	1,099	12270	11950	1,027
800	14270	13640	1,046	17960	19560	1,089	21730	20310	1,070
1000	20380	19661	1,037	26130	28310	1,083	30810	28950	1,064
1200	26640	25571	1,042	34630	37510	1,083	39890	37820	1,055
1400	33030	31621	1,045	43450	47190	1,086	49000	46920	1,044
1500	36270	34661	1,046	—	—	—	53520	51540	1,038

же их нельзя рекомендовать для применения без предварительной проверки. Впрочем, во многих случаях при достаточной степени однотипности сравниваемых веществ (и когда элементы, их составляющие, не обнаруживают аномалий) для области более высоких температур такие соотношения хорошо передают экспериментальные данные. Так, хорошие результаты показывает сопоставление KCl и KBr или NaCl и KCl (но не LiCl), а также Sr_2TiO_4 и Ba_2TiO_4 (но не Mg_2TiO_4) при температурах выше 400°. В табл. 6, как пример хорошей применимости уравнения вида

Таблица 6

Теплоемкости C°_p (*кал/град·моль*) *н*-бутана и *н*-пентана, а также метилхлорида и метилйодида и соотношения между ними

T, °K	C°_p		α	C°_p		α
	$н\text{-}C_4H_{10}$	$н\text{-}C_5H_{12}$		CH_3Cl	CH_3J	
298,16	23,29	28,73	1,234	9,73	10,55	1,084
600	40,30	49,64	1,232	14,64	15,31	1,046
800	48,23	59,30	1,230	17,03	17,51	1,028
1000	54,22	66,55	1,227	18,86	19,20	1,018
1200	58,74	72,02	1,226	20,26	20,50	1,012
1400	62,17	76,16	1,225	21,32	21,50	1,008
1500	63,57	77,83	1,224	21,75	21,92	1,008

$C^\circ_{pY} = \alpha C^\circ_{pX}$, приведено сопоставление теплоемкостей *н*-бутана и *н*-пентана, а также метилхлорида и метилйодида (для состояния идеальных газов) по данным сводки [7].

Эрдеш и Черны [13], применив критерии теории подобия Кирпичева к выражениям основных термодинамических функций через сумму состояний, используемым в статистической термодинамике, получили интересные выводы о соотношении между аналогичными термодинамическими функциями некоторых подобных соединений, молекулы которых различаются лишь центральным атомом. В частности, они показали, что температуры, отвечающие одинаковым значениям теплоемкости таких соединений, должны быть пропорциональны между собой. Также пропорциональны между собой должны быть и температуры, отвечающие одинаковым значениям энтальпии ($H^\circ_T - H^\circ_0$) этих соединений, причем коэффициент пропорциональности a в обоих случаях одинаков. Они проверили эти выводы на разных соединениях с хорошим результатом, показав, в частности, что коэффициент a оказывается значительно более постоянным, чем коэффициент α ур. (10), отвечающий сопоставлению значений теплоемкостей этих соединений при одинаковых температурах. (В оригинале все это выражено несколько в другой форме.) Интересное развитие этого метода описано А. А. Введенским [7]. М. Х. Карапетьянцем [14] было показано, что в отношении теплоемкостей

такой метод сопоставления дает хорошие результаты для значительно более широкого круга веществ, чем те, к которым относился выход, использованный Эрдеш и Черны, но прямая, связывающая температуры двух веществ, отвечающие одинаковым значениям теплоемкости, не проходит точно через начало координат, т. е. зависимость является линейной, хотя и не пропорциональной. В [14] показана хорошая применимость метода к большому числу веществ в кристаллическом состоянии, включая сюда многие простые вещества, окислы, сульфиды, галогениды и другие.

Автор со своей стороны может сообщить, что для ряда однотипных веществ, выходящих за пределы круга соединения, к которым относится вывод, примененный Эрдеш и Черны, в частности, для тех же метатитанатов магния, кальция и стронция в кристаллическом состоянии, температуры, отвечающие одинаковым значениям энтальпии этих веществ, приближенно можно рассматривать пропорциональными между собой, в особенности при температурах выше 300° К. Если сравнить постоянство этого коэффициента пропорциональности a с постоянством коэффициента α уравнения (10), то для указанных веществ a является несколько более постоянным, чем α, но при использовании (11) или (12) постоянство α соответственно возрастает. Автор не проводил более широкого обследования. По-видимому, оба метода могут быть использованы в соответствующих случаях. Однако для определения параметров химических реакций форма сопоставления однотипных веществ при одинаковых температурах более соответствует цели, чем определение температур, отвечающих одинаковым значениям той или другой из рассматриваемых функций (кроме констант равновесия [1]).

Соотношение между значениями энтропии однотипных соединений, отвечающее уравнению (3), можно представить в форме

$$S^\circ_{TY} = \alpha S^\circ_{TX} - b. \qquad (13)$$

На рис. 1 сопоставлены энтропии некоторых метатитанатов. Точки, отвечающие $FeTiO_3$, не показаны во избежание загромождения. Они рас-

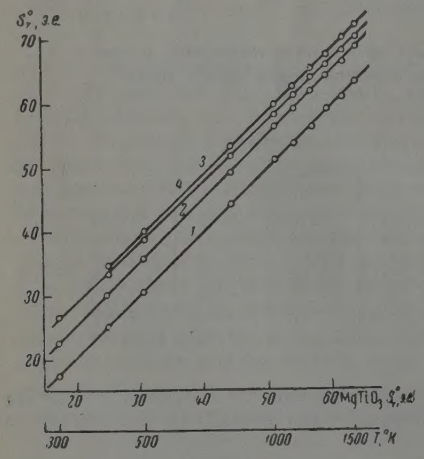


Рис. 1

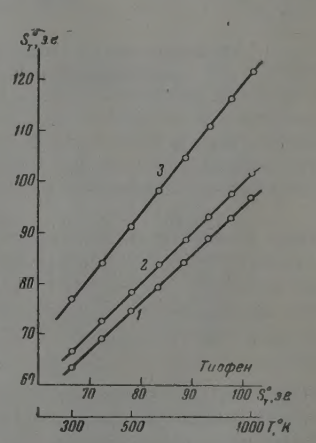


Рис. 2

Рис. 1. Сопоставление S°_T метатитанатов магния, кальция, стронция и бария при температурах от 298 до 1500° К: *1* — $MgTiO_3$; *2* — $CaTiO_3$; *3* — $SrTiO_3$; *4* — $BaTiO_3$

Рис. 2. Сопоставление энтропии S^0_T фурана, тиофена и 3-метилтиофена в состоянии идеального газа при температурах от 298 до 1500° К: *1* — фуран; *2* — тиофен; *3* — 3-метилтиофен

полагаются в области между прямыми $CaTiO_3$ и $BaTiO_3$ и показывают несколько другой угол наклона прямой $FeTiO_3$. На рис. 2 сопоставлены энтропии тиофена и фурана, а также 3-метилтиофена (прямая 2-метилтиофена практически сливается с последней). Результаты показывают хорошую применимость уравнения (13). При отсутствии данных о низко-

температурной теплоемкости можно воспользоваться соотношением

$$(S^\circ_T - S^\circ_{298})_Y = \alpha (S^\circ_T - S^\circ_{298})_X, \quad (14)$$

легко получаемым из уравнений (13) или (11), а также более общим соотношением

$$(S^\circ_T - S^\circ_{T_1})_Y = \alpha (S^\circ_T - S^\circ_{T_1})_X, \quad (15)$$

в котором T_1 можно в соответствующих случаях принять равным 273,15° К. Оба эти уравнения свободны от влияния различия в ходе теплоемкостей сопоставляемых веществ при более низких температурах и обладают соответственно более широкой применимостью. В табл. 7 для

Таблица 7

Возрастания энтропии $S^\circ_T - S^\circ_{298}$ (*кал/град·моль*) ортотитанатов стронция и бария, ортосиликатов магния и железа, ферритов магния и кальция, а также соотношения между ними

T,°K	$S^\circ_T - S^\circ_{298}$		α	$S^\circ_T - S^\circ_{298}$		α	$S^\circ_T - S^\circ_{298}$		b
	Sr_2TiO_4	Ba_2TiO_4		Mg_2SiO_4	Fe_2SiO_4		$MgFe_2O_4$	$CaFe_2O_4$	
400	10,40	10,88	1,046	8,91	9,89	1,110	11,10	11,35	0,978
500	18,78	19,69	1,048	16,53	18,29	1,106	20,03	20,18	0,993
600	25,89	27,22	1,051	23,19	25,54	1,101	28,04	27,57	1,017
800	37,53	39,66	1,057	34,37	37,57	1,093	41,70	39,58	1,054
1000	46,84	49,55	1,058	43,48	47,33	1,089	51,83	49,22	1,053
1200	54,60	57,62	1,055	51,22	55,71	1,088	60,11	57,30	1,049
1400	61,24	64,46	1,053	58,02	63,17	1,089	67,13	64,31	1,044
1500	64,23	67,52	1,051	—	—	—	—	—	—

температур от 400 до 1500°К сопоставлены $(S^\circ_T - S^\circ_{298})$ попарно для ортотитанатов стронция и бария, ортосиликатов магния и железа и ферритов магния и кальция. Примерно такой же результат получается и при сопоставлении Mg_2SiO_4 с Mg_2TiO_4.

Подобные же соотношения могут быть получены и для других термодинамических функций однотипных веществ. Так, функции изобарного потенциала $-(Z^\circ_T - H^\circ_0)/T$ двух однотипных веществ могут быть связаны уравнением

$$\frac{(Z^\circ_T - H^\circ_0)_Y}{T} = \alpha \frac{(Z^\circ_T - H^\circ_0)_X}{T} + b. \quad (16)$$

Однако, в соответствии с изложенным выше, лучшие результаты будет давать уравнение

$$\frac{(Z^\circ_T - Z^\circ_{298})_Y}{T - 298} = \alpha \frac{(Z^\circ_T - Z^\circ_{298})_X}{T - 298} + b. \quad (17)$$

или в более общей форме

$$\frac{(Z^\circ_T - Z^\circ_{T_1})_Y}{T - T_1} = \alpha \frac{(Z^\circ_T - Z^\circ_{T_1})_X}{T - T_1} + b, \quad (18)$$

где T_1 может быть принято равным 273,15. Уравнения (17) и (18) не требуют данных о низкотемпературной теплоемкости. Они в той или другой степени свободны от влияния вызываемых ею осложнений и обладают более широкой применимостью, чем уравнение (16). Коэффициент α для двух данных однотипных веществ численно одинаков во всех уравнениях, относящихся к одинаковой области температур, т. е., например, в уравнениях (11), (14) и (17). Он был бы одинаков для всех уравнений (10)—

(18), если бы они были строгими и α совсем не изменялось бы с температурой.

Аналогичные параметры нескольких однотипных реакций или соединений при данной температуре. Рассмотренные соотношения дают возможность определить температурную зависимость искомой термодинамической функции, если известно значение ее для интересующей реакции для одной какой-нибудь температуры. При отсутствии прямых экспериментальных данных это значение часто может быть определено на основе общей закономерности в значениях данной функции для нескольких однотипных реакций или соединений при одинаковой температуре. Большое число относящихся сюда закономерностей было описано в работах М. Х. Карапетьянца [15, 16], В. М. Татевского (см. [17]), Лотье [18], П. Г. Маслова [19], Гарта [20] и других.

Именно для однотипных реакций и соединений соотношения между значениями одинаковых функций являются наиболее закономерными и простыми. Основной причиной этого является то, что для однотипных соединений, как соединений, обладающих аналогичным строением, одинаковые термодинамические функции различаются главным образом в зависимости от химического состава соединений, а структурный фактор играет здесь меньшую роль, в особенности в однотипных реакциях. Влияние же химического состава бывает вполне закономерным и может быть учтено.

В табл. 8 приведены изменения энтропии в реакциях образования галогенидов щелочных металлов из простых веществ $\Delta S^{\circ}_{об}$ при 25° в стандартных условиях по данным [5]. Во многих случаях можно упростить соотношения, рассматривая не сами интересующие нас свойства, а те

Таблица 8

Изменение энтропии ΔS (*кал/град·моль*) в реакциях образования галогенидов щелочных металлов из простых веществ $\Delta S^{\circ}_{об}$ и из атомов элементов $\Delta S^{а}_{об}$ (при 25° в стандартных условиях)

	Li	Na	K	Rb	Cs
			$\Delta S^{\circ}_{об}$		
F	—46,69	—46,7	—47,8	—45,1	—46
Cl	—46,1	—48,22	—48,7	—48,7	—49,6
Br	—24	—28,9	—27,8	—27,4	—37
J	—14	—18,3	—18,2	—16,3	—30
			$\Delta S^{а}_{об}$		
F	—62,54	—60,6	—60,3	—59	—58
Cl	—58,7	—58,9	—57,99	—58,9	—57,9
Br	—56	—58,5	—57,05	—56,55	—55
J	—55	—58,1	—56,54	—55,60	—57

или другие функции, связанные с ними. Так, соотношение между энтропиями образования этих галогенидов становится более простым и закономерным, если рассматривать энтропию образования их не из простых веществ, а из свободных атомов элементов $\Delta S^{а}_{об}$ (табл. 8), так как при этом исключается влияние различия в степени агрегации элементов, которое имеет место для нормального состояния их в виде простых веществ [3]. Для определения недостающих значений последний вариант обладает еще тем преимуществом, что значения $\Delta S^{а}_{об}$ лежат в более узком интервале и это дает возможность повысить точность определений.

Узкие пределы, в которых различаются $\Delta S^{a}_{об}$ однотипных соединений, дают возможность при грубой оценке использовать значение $\Delta S^{a}_{об}$, среднее для данного ряда однотипных соединений. Однако при достаточном числе исходных данных и точности их можно учесть закономерность в значениях $\Delta S^{a}_{об}$ рассматриваемых однотипных соединений разных элементов одной подгруппы периодической системы и получить таким путем более точный результат [3].

Так как значение структурного фактора для однотипных реакций и соединений бывает ослабленным и преобладает значение химического состава, то свойства, сильно зависящие от структуры, в частности энтропия и связанные с ней величины, для однотипных соединений и реакций значительно лучше могут быть охвачены аддитивными схемами расчета, чем для неоднотипных. Хотя строгой аддитивности обычно не наблюдается и для однотипных соединений, но отклонения от нее здесь обычно меньше по величине и носят закономерный характер. Поэтому при наличии достаточных данных они могут быть учтены для получения более точных результатов.

Можно показать, что если аддитивная схема строго применима для расчета рассматриваемого свойства данного ряда однотипных соединений, то она в такой же степени должна быть применима и для расчета изменений данного свойства в процессах образования этих соединений из простых веществ или из свободных атомов элементов или из соответствующих ионов (и наоборот). Однако если применение аддитивной схемы к данным соединениям приводит к отклонениям, то величина их для указанных разных форм ее применения будет неодинакова, в зависимости, в частности, от величины интервала, в пределах которого различаются рассматриваемые значения. Так, атомарные энтропии образования $\Delta S^{a}_{об}$ галогенидов щелочных металлов (табл. 8) различаются в более узких пределах, чем энтропии образования их из простых веществ; поэтому разности между значениями, принадлежащими двум разным столбцам или двум разным строкам таблицы для $\Delta S^{a}_{об}$, различаются также в более узких пределах, чем для $\Delta S_{об}$, и являются более закономерными. (То же наблюдается и при сопоставлении энтропии образования этих галогенидов из свободных ионов, рассчитанной по данным В. П. Васильева, Е. К. Золотаревского и К. В. Яцимирского [21]).

Если бы здесь была строго применима аддитивная схема расчета, то эти разности для любой пары соответствующих значений двух данных столбцов или двух данных строк были бы строго одинаковыми (для каждой данной части табл. 8). Не касаясь случайных различий, связанных с малой точностью некоторых исходных данных, можно видеть, что имеют место и систематические различия в этих разностях. Это показывает, что аддитивная схема расчета энтропии (ни по энтропии свободных атомов элементов, ни по энтропии их соответствующих ионов) не может дать точных результатов даже в таком простейшем случае однотипных соединений. Одной из причин этого служит зависимость состояния ионов данного вида также от вида и свойств их партнера (от расстояния между ядрами, от поляризующего действия ионов и пр.).

Своеобразное место занимает схема расчета энтропии твердых тел, предложенная Латимером [22]. По этой схеме положительным ионам приписываются постоянные инкременты энтропии, но для отрицательных ионов предлагаются различные инкременты в зависимости от величины заряда положительного иона. Это не полностью отражает влияние структурного фактора. Аддитивная схема расчета энтропии однотипных солей кислородных кислот по энтропии соответствующих окислов [23] дает лучшие результаты, но относится к более частным случаям.

Многие из этих соотношений, описанных на примере энтропии, могут быть в той или другой степени распространены и на другие термодинамические параметры реакций — тепловые эффекты, изменения изобарного потенциала и другие. Значение однотипности соединений при сопоставлении теплот образования было, в частности, отчетливо рассмотрено М. Х. Карапетьянцем [24]. Сопоставление методов расчета термодинамических функций органических соединений, основанных на суммировании инкрементов, определяемых для разных атомных групп, выходит за рамки этой статьи. Обзор многих из этих методов (и близких к ним) имеется в литературе [7,25].

Рассмотренные соотношения относятся не только к химическим реакциям, но в той или другой степени также и к различным фазовым переходам.

Простота соотношений, выражающих связь между параметрами однотипных реакций и соединений, является отражением подобия внут-

реннего строения однотипных соединений и параметров движения составляющих их частиц. Это подобие проявляется в закономерной аналогии спектров, хорошо известной для некоторых групп однотипных веществ. Это подобие неодинаково отражается различными составляющими термодинамических функций. Статистическая термодинамика в настоящее время могла бы выразить эти связи только для простейшего случая идеальных газов, и то применительно главным образом к свойствам веществ (не слишком сложных), а не к параметрам реакций. Можно думать, что, наоборот, чрезвычайно широкий характер описанных соотношений, охватывающий закономерности в термодинамических свойствах самых различных групп однотипных соединений (не только в газообразном состоянии, но и в других), мог бы облегчить в будущем распространение некоторых выводов статистической термодинамики на более широкий круг объектов. Но, независимо от этого, термодинамический метод дает возможность и в настоящее время решать различные задачи, важные для теории и практики, отражая влияние этого подобия внутреннего строения в совокупности, без необходимости его детального исследования (большей частью еще недоступного).

Выводы

Рассмотрены соотношения, связывающие термодинамические параметры однотипных химических реакций. Показано, что аналогичные параметры двух однотипных реакций (ΔH°, ΔS°, ΔZ°, ΔF° и другие) при одинаковой температуре могут быть связаны простыми соотношениями. В более узкой области (более ограниченной и по веществам и по температуре) подобные соотношения, хотя и с меньшей точностью, применимы для сопоставления термодинамических свойств и однотипных соединений.

Соотношения эти дают возможность определять термодинамические параметры рассматриваемой реакции, основываясь в значительной степени на экспериментальных данных, относящихся к другой реакции, однотипной с первой.

Московский инженерно-строительный институт
им. В. В. Куйбышева

Поступила
31. I. 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Киреев, Ж. физ. химии, 34, 945, 1960.
2. В. А. Киреев, Ж. физ. химии, 28, 568, 1954.
3. Сб. работ по физ. химии, Изд-во АН СССР, М., 1947, статьи В. А. Киреева, стр. 181 и 197; Acta phys.-chim., URSS, 20, 905, 1945; 21, 159, 1946.
4. В. А. Киреев, Ж. физ. химии, 28, 372, 1954.
5. F. D. Rossini, P. A. Cowie, F. O. Ellison, C. C. Brown, Properties of Titanium Compounds and Related Substances, Washington, 1956.
6. K. K. Kelly, A. D. Mah, Metallurgical Thermochemistry of Titanium, Washington, 1959.
7. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты нефтехимических процессов, Гостоптехиздат, М., 1960; А. А. Введенский, Физико-химические константы органических соединений, Ленинград, Госхимиздат, 1961.
8. G. B. Guthrie, Jr., D. Scott, W. N. Hubbard, C. Katz, J. P. McCullough, M. E. Gress, K. D. Williamson, G. Waddington, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4662, 1952.
9. W. N. Hubbard, D. W. Scott, F. R. Frow, G. Waddington, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5855, 1955.
10. R. E. Pennington, H. L. Finke, W. N. Hubbard, J. F. Messerly, F. R. Frow, M. E. Gress, K. D. Williamson, G. Waddington, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2055, 1956.
11. R. L. Orr, J. Amer. Chem. Soc., 75, 528, 1953.
12. K. R. Bonnickson, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1480, 1954.
13. E. Erdös, Č. Černy, Collection of Czechoslov. Chem. Commun., 19, 189, 1954; 22, 1334, 1957.
14. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 32, 1763, 1958.

15. М. Х. Карапетьянц, Исследование в области методов сравнительного расчета физико-химических свойств различных веществ. Дис., М., 1957.
16. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, **27**, 755, 1953; **28**, 186, 353, 1954; **30**, 395, 1104, 1420, 1956; Тр. МХТИ им. Менделеева, **18**, 27, 1954; **20**, 39, 1955; **22**, 100, 1956.
17. В. М. Татевский, В. А. Бендерский и С. С. Яровой, Методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов. Гостоптехиздат, М., 1960.
18. R. Lauthie, Bull. Soc. chim. France, **5**, 1306, 1938.
19. П. Г. Маслов, Успехи химии, **25**, 1069, 1956.
20. D. Hart, J. Phys. Chem., **56**, 202, 1952.
21. В. П. Васильев, Е. К. Золотаревский и К. Б. Яцимирский. Ж. физ. химии, **33**, 328, 1959.
22. W. M. Latimer, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1480, 1951.
23. В. А. Киреев, Ж. физ. химии, **22**, 847, 1948.
24. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, **29**, 1327, 2090, 1955; **30**, 593, 1956.
25. G. J. Janz, Estimation of Thermodynamic Properties of Organic Compounds, N. Y., 1958.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

О ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ ЖЕЛЕЗНОЙ ГРУППЫ

I. СТАЦИОНАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

В. Н. Кузнецова, А. П. Попков, Л. А. Уваров, А. Т. Ваграмян

Известно, что металлы группы железа занимают особое положение в ряду перенапряжения при электровосстановлении их ионов из-за высокого значения поляризации. Выяснение причин, вызывающих значительное перенапряжение выделения этих металлов, является предметом исследования многих электрохимиков. Представляет интерес то обстоятельство, что величина перенапряжения при осаждении металлов группы железа резко меняется от pH раствора и температуры электролита. Закономерности саморастворения металлов подробно изучались в работах [1—5]. В некоторых электролитах, применяемых для электроосаждения металлов, наблюдалось интенсивное саморастворение, которое оказывало существенное влияние на скорость восстановления их ионов.

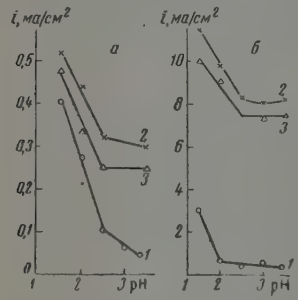


Рис. 1. Зависимость скорости саморастворения железа при 25° (*а*) и 60° (*б*) от pH растворов: *1*—1 *N* $FeSO_4$; *2*—1 *N* $FeSO_4$ + + 1 *N* $Al_2(SO_4)_3$; *3*—1 *N* $FeSO_4$ + + 0,5 *N* $Al_2(SO_4)_3$

Экспериментальные результаты. Электролитические осадки железа обычно получают из сернокислых или хлористых электролитов. В этих растворах при отсутствии поляризующего тока наблюдается довольно интенсивное саморастворение железа, особенно при высоких концентрациях водородных ионов. На рис. 1 представлена зависимость скорости саморастворения электролитического осадка железа от pH раствора в 1 *N* $FeSO_4$ при 25° (кривая *1*). Как видно из представленных кривых, в более кислых растворах (pH 1,5—2,5) скорость саморастворения i_c резко падает с увеличением pH ($i_c = 0{,}4$ *ма/см*² при pH 1,5), при дальнейшем смещении pH от 2,5 до 3,5 скорость саморастворения уменьшается ($i_c = 0{,}065$ *ма/см*² при pH = 3)*. При этом на поверхности электрода протекают в основном следующие реакции

$$H^+ + e \rightarrow {}^1/_2H_2,$$
$${}^1/_2H_2 \rightarrow H^+ + e,$$
$$Fe^{++} + 2e \rightarrow Fe,$$
$$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e.$$

* Здесь не учитывается скорость ионизации кислорода [4] и реакции между двух- и трехвалентными ионами железа.

Обозначим скорость соответствующих реакций через F_1, F_2, F_3 и F_4; тогда для стационарных условий имеем:

$$F_1 + F_3 = F_2 + F_4. \qquad (1)$$

Поскольку потенциал железного электрода значительно отрицательнее водородного, то скоростью ионизации водорода F_2 можно пренебречь. С другой стороны, если принять во внимание, что скорость разряда ионов железа F_3 намного меньше скорости разряда ионов водорода F_1, то можно считать, что $F_1 = F_4$, т. е. заряд электрода, приобретаемый в результате перехода ионов железа в раствор, будет компенсироваться разрядом ионов водорода.

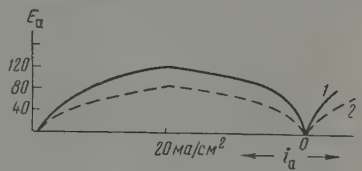


Рис. 2. Изменение анодной поляризации с плотностью тока: *1*—1 *N* $FeSO_4$; *2*—1 *N* $FeSO_4$ + 1 *N* $Al_2(SO_4)_3$

В области более высоких значений pH скорость процесса будет определяться, кроме разряда ионов водорода и ионизации атомов железа, также и другими реакциями, например восстановлением растворенного кислорода. Значительный интерес представляет изучение саморастворения и стационарного потенциала электрода в присутствии добавки сульфата алюминия, применяемой при электроосаждении железа [6]. На рис. 1 кривая *2* представляет зависимость скорости саморастворения железа от pH раствора в присутствии сернокислого алюминия. Как видно из кривой, введение в раствор сульфата алюминия существенно увеличивает скорость растворения железа, особенно при значениях pH, равных 1,5—3,5 (pH 1, 5, i_c = = 0,52 *ма/см²*; pH 3, i_c = 0,31 *ма/см²*). Увеличение саморастворения при добавлении сернокислого алюминия, по всей вероятности, объясняется тем, что сульфат-ион, адсорбируясь на поверхности электрода, ускоряет ионизацию атомов металла. Последнее подтверждается при исследовании процесса ионизации атомов железа при помощи поляризационных кривых, снятых быстрым методом. На рис. 2 представлены кривые, снятые при анодной поляризации железного электрода в 1 *N* $FeSO_4$ (кривая *1*) и в 1 *N* $FeSO_4$ + 1 *N* $Al_2(SO_4)_3$ (кривая *2*) при pH 3,0. Из кривых следует, что при добавлении сульфата алюминия поляризация анода уменьшается на 35 *мв*. Интересно отметить, что с повышением температуры электролита резко увеличивается скорость саморастворения (рис. 1, *б*), особенно в присутствии сульфата алюминия. Так, при изменении температуры от 25 до 60° скорость саморастворения железа при pH 1,5 без добавки увеличивается в 7,5 раз, в то время при том же pH раствора скорость изменяется в присутствии $Al_2(SO_4)_3$ примерно в 22 раза.

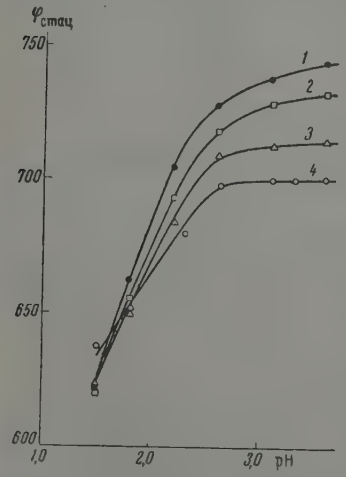


Рис. 3. Зависимость стационарного потенциала железного электрода от pH: *1* — 1 *N* $FeSO_4$ (в азотной атмосфере); *2*—1 *N* $FeSO_4$ (в воздушной атмосфере); *3* — 1 *N* $FeSO_4$ (в кислородной атмосфере); *4* — 1 *N* $FeSO_4$ + 1 *N* $Al_2(SO_4)_3$ (в воздушной атмосфере)

Изучение стационарного потенциала в зависимости от pH раствора показывает, что при значениях pH, равных 1,5—2,5, он сильно меняется с концентрацией водородных ионов. На рис. 3 представлено изменение

стационарного потенциала железного электрода от pH. Кривая *2* получена в 1 *N* растворе $FeSO_4$ при 25°. Кривая *1* снята в том же растворе в атмосфере очищенного азота. Кривая *4* снята в тех же условиях, что и кривая *2*, но с добавкой 1 *N* $Al_2(SO_4)_3$. Из кривых видно, что стационарный потенциал резко меняется с pH раствора при низких значениях pH и

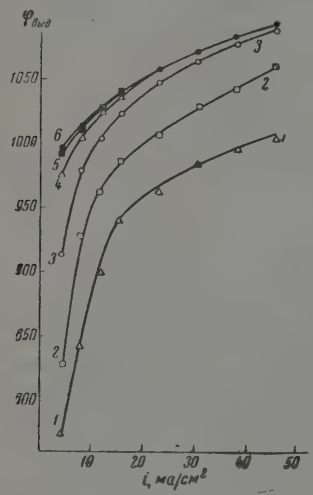


Рис. 4

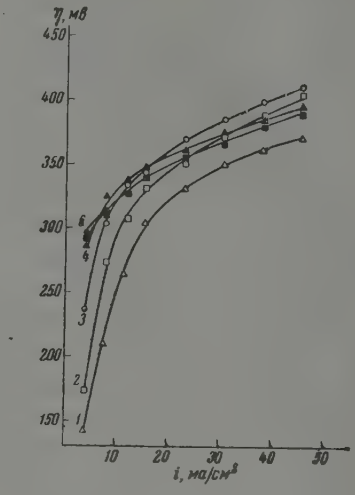


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость потенциала выделения железа от плотности тока в растворе 1 *N* $FeSO_4$ + 1 *N* $Al_2(SO_4)_3$ при различных pH: *1* — pH 1,5; *2* — pH 1,8; *3* — pH 2,2; *4* — pH 2,6; *5* — pH 3,0; *6* — pH 3,5

Рис. 5. Зависимость «перенапряжения» от плотности тока при различных pH; обозначения те же, что на рис. 4

мало изменяется при более высоких его значениях, что согласуется с кривыми саморастворения. Изменение стационарного потенциала при низких значениях pH подчиняется уравнению

$$\varphi_{ст} = A + \frac{RT}{(\alpha + \beta) F} \ln [H^+]. \qquad (2)$$

При изменении pH на единицу потенциал меняется примерно на 58 *мв*, что согласуется с уравнением (2) при условии, если $\alpha + \beta = 1$. Что касается дальнейшего отклонения от этой закономерности при более высоких значениях pH, то она, очевидно, связана с тем, что скорость других реакций становится соизмеримой со скоростью разряда ионов водорода. В частности, исследование стационарного потенциала в инертной атмосфере в отсутствие кислорода (кривая *1*) показывает, что отклонение стационарного потенциала от закономерности, даваемой уравнением, становится меньше. Потенциал смещается в более отрицательную сторону. Эти опыты показывают, что кислородная деполяризация также влияет на стационарное значение потенциала железного электрода, особенно в менее кислых растворах.

Влияние сернокислого алюминия на стационарный потенциал (кривая *4*) при низких значениях pH несущественно, однако при более высоких pH наблюдается смещение потенциала в положительную сторону.

Приведенные результаты исследований стационарных потенциалов показывают, что потенциал железного электрода в сернокислых растворах является необратимым и определяется не только разрядом ионов и ионизацией атомов железа, а целым рядом других процессов. Поэтому относительно стационарного потенциала нельзя определять перенапряжение. Это обстоятельство весьма существенно при определении величины перенапряжения выделения металлов. Определение перенапряжения относительно стационарного значения потенциала электрода может привести к ошибочным выводам. Рассмотрим, например, влияние pH раствора на величину поляризации и перенапряжения при электроосаждении железа из 1 N $FeSO_4$ + 1 N $Al_2(SO_4)_3$.

На рис. 4 представлены кривые зависимости потенциала выделения от плотности тока, полученные при различных значениях pH раствора. Значения потенциала выделения определялись относительно насыщенного каломельного электрода. На рис. 5 даны аналогичные кривые зависимости перенапряжения от плотности тока для разных pH. Перенапряжения при этом вычислялись относительно стационарного потенциала железного электрода в данном растворе (рис. 3, кривая *4*). При сопоставлении кривых рис. 4 и 5 видно, что потенциал выделения железа с увеличением pH смещается в более отрицательную сторону (рис. 4), а перенапряжение выделения при определенных плотностях тока при увеличении pH, наоборот, приобретает более положительные значения за исключением очень кислых растворов (рис. 5).

Очевидно, что такие противоречивые результаты связаны с тем, что перенапряжение было определено неправильно. В данном случае оно определялось не относительно равновесного потенциала, а по сравнению с его стационарными значениями, которые резко меняются от состава раствора, в частности от концентрации водородных ионов.

Выводы

1. Саморастворение и стационарный потенциал железа практически линейно изменяется с изменением концентрации водородных ионов до pH 2,5.

2. Добавка сернокислого алюминия к раствору сульфата железа смещает стационарный потенциал железного электрода в положительную сторону и ускоряет саморастворение металла вследствие облегчения анодного процесса.

3. В присутствии $Al_2(SO_4)_3$ скорость саморастворения железа при повышении температуры до 60° увеличивается примерно в 10—20 раз.

4. Вследствие саморастворения железа в сернокислых растворах нельзя точно определить равновесное значение потенциала железного электрода, поскольку на электроде одновременно протекает несколько реакций и его потенциал не определяется только ионизацией атомов и разрядом ионов железа.

5. Определения перенапряжения относительно стационарного потенциала является неверным и приводит к противоречивым результатам.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Тр. 2-й конференции по коррозии металлов, 1, 5, 1940.
2. Я. М. Колотыркин, Ж. физ. химии, 25, 1248, 1951.
3. Г. Б. Кларк, Г. В. Акимов, Тр. 2-й конференции по коррозии металлов, 2, 33, 1943.
4. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР 1947.
5. И. А. Розенфельд, Докл. АН СССР, 79, 471, 1951; Ж. физ. химии, 25, 733, 1951.
6. Н. Т. Кудрявцев, Л. А. Яковлева, Тр. Моск. хим.-техн. ин-та имени Д. И. Менделеева, вып. XXII, 1956.

POLARIZATION DURING ELECTRODEPOSITION OF IRON GROUP METALS.

I. THE STEADY STATE POTENTIAL AND OVERVOLTAGE OF IRON DEPOSITION

V. N. Kuznetsova, A. P. Popkov, L. A. Uvarov and *A. T. Vagramyan.*

(Moscow)

Summary

The steady-state potential and the rate of self-dissolution of an iron electrode in sulfuric acid solution have been investigated in relation to hydrogen ion concentration, aluminum sulfate additions and temperature. It has been shown that owing to intensive self-dissolution of iron and to a number of other reactions the equilibrium potential of an iron electrode and hence the exact value of the overvoltage of iron deposition cannot be determined.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

О ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ ЖЕЛЕЗНОЙ ГРУППЫ

II. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

А. Т. Ваграмян, В. Н. Кузнецова, А. И. Попков, В. А. Савостин и Л. А. Уваров

В предыдущей статье [1] было показано, что в сернокислых электролитах, обычно применяемых при электроосаждении железа, нельзя определять равновесное значение потенциала электрода, так как величина потенциала связана не только с ионизацией атомов и разрядом ионов железа, а определяется одновременным протеканием на электроде нескольких реакций. Равновесное значение потенциала также не достигается после выключения тока. Поэтому определение необратимой части поляризации при выделении железа затруднено отсутствием данных о равновесном значении потенциала электрода. Определение перенапряжения относительно стационарного значения потенциала, как было показано в [1], может привести к ошибочным выводам.

Изучением поляризации при электроосаждении железа с целью выяснения механизма процесса занимались многие авторы [2]. Как известно, электроосаждение железа обычно сопровождается выделением водорода, однако в большинстве работ не указывается, какая часть тока расходуется на выделение металла и какая — на выделение водорода. Кроме того, отсутствие данных о качестве электролитических осадков делает затруднительным оценку примерных значений истинной плотности тока.

Исходя из вышеизложенного, в данной работе приводятся результаты исследования влияния pH раствора на потенциал выделения железа относительно стандартного насыщенного каломельного электрода с учетом выхода металла по току.

Экспериментальная часть

Поляризационные кривые снимались в специальной электролитической ячейке в атмосфере очищенного азота (рис. 1) Использование ячейки подобной конструкции позволило устранить экранирование поверхности электрода концом капилляра (капилляр *3* подведен с обратной стороны электрода). Для равномерного распределения тока на поверхности исследуемого электрода в электролитической ячейке специально припаивалась экранирующая трубка *2*. Все опыты проводились в ультратермостате при 25°. Наряду с поляризационными исследованиями проводились определения выходов металла и водорода по току.

На рис. 2 представлены кривые зависимости выхода металла по току от pH раствора, полученные при электроосаждении железа из 1 *N* $FeSO_4$ (кривая *1*) и при осаждении из 1 *N* $FeSO_4$ + 1 *N* $Al_2(SO_4)_3$ (кривая *2*). Обе кривые снимались при одной и той же плотности тока $i = 20$ *ма/см*^{2}. Выход металла по току незначительно меняется с изменением плотности тока и резко возрастает с увеличением pH раствора. Как видно из кривой *1*, увеличение выхода металла по току происходит в области pH от 1,5 до 2,5. При изменении pH на единицу выход металла по току увеличивается от 20 до 90%, в то время как при дальнейшем увеличении pH раствора на такую же величину выход по току изменяется очень мало.

Следует отметить, что плотные и светлые осадки железа получаются именно в области pH 1,5—2,5.

В растворах с сульфатом алюминия (кривая *2*) резкое изменение выхода по току с уменьшением концентрации водородных ионов также наблюдается при низких pH и мало меняется при pH выше 2, однако установившееся значение выхода металла по току при этом намного ниже и составляет 45%.

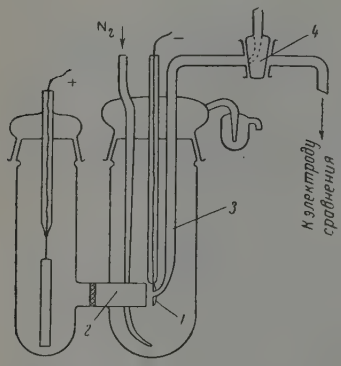


Рис. 1. Схема электролитической ячейки: *1* — катод, *2* — экранирующая трубка, *3* — капилляр электролитического ключа, *4* — соединительный кран

Изучение поляризации при электроосаждении железа в зависимости от pH раствора привело к установлению интересной закономерности, заключающейся в том, что кривая потенциал восстановления — pH проходит через максимум. На рис. 3 представлены кривые зависимости потенциала выделения от pH раствора, полученные при электроосаждении железа в 1 *N* $FeSO_4$ при различных плотностях тока. Из рис. 3 видно, что все кривые проходят через максимум, причем максимум потенциала катода соответствует значениям pH 2,0—2,2. При сопоставлении кривой выхода металла по току (рис. 2, кривая *1*) с поляризационными кривыми (рис. 3) видно, что максимум на поляризационной кривой соответствует выходу металла по току, равному 60—65%. Отсюда следует, что при низких значениях pH на восходящей ветви кривой (участок *аб*) ток идет в основном на восстановление ионов водорода. При этом переход от точки *а* к *б* сопровождается уменьшением доли тока, идущего на выделение водорода. Максимум на поляризационной кривой (точ-

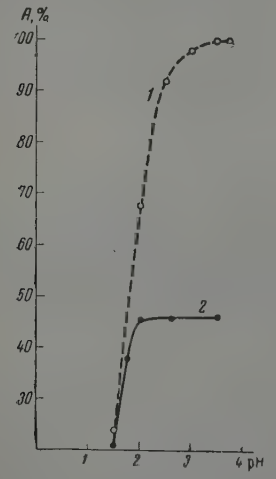


Рис. 2

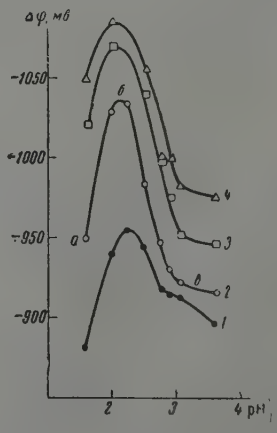


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость выхода железа по току от pH: *1* — 1 *N* $FeSO_4$, $i_к$ = = 20 *ма/см²*; *2* — 1 *N* $FeSO_4$ + 1 *N* $Al_2(SO_4)_3$, $i_к$ = 20 *ма/см²*

Рис. 3. Изменение потенциала катода с pH: *1* — $i_к$ = 5,3; *2* — $i_к$ = 11,2; *3* — $i_к$ = 22,5; *4* — $i_к$ = 31 *ма/см²*

ка *б*) отвечает перераспределению скоростей. На нисходящей ветви кривой (участок *бв*) ток в основном расходуется на выделение металла. При переходе от точки *б* к *в* доля тока, идущего на выделение металла, возрастает. Таким образом, в области преимущественного выделения водорода (участок *аб*) облегчен разряд ионов водорода, а в области преимущественного выделения металла (участок *бв*) облегчается разряд ионов металла. Следует отметить, что облегчение разряда ионов водорода с уменьшением pH (в области кривой *аб*) нельзя объяснить увеличением концентрации водородных ионов в растворе, поскольку, соответственно экспериментальным данным [3], при десятикратном изменении последней потенциал электрода должен изменяться на 55—58 *мв*. Однако, как видно из кривых, изменение поляризации происходит на значительно большую величину. Такой ход кривой можно объяснить на основании работ А. Н. Фрумкина и его учеников [4] тем, что выделение водорода на наводороженном железе облегчено по сравнению с выделением водорода на ненаводороженном. Это также подтверждается работами Смяловского [5], согласно которым существует связь между величиной перенапряжения водорода и склонностью металла катода к наводороживанию. Очевидно, наводороживание железа будет тем больше, чем выше выход водорода по току, с чем и связано снижение потенциала в области более кислых растворов. Действительно, исследование выделения водорода на наводороженном и ненаводороженном железных электродах показало, что выделение водорода на наводороженной поверхности облегчено по сравнению с ненаводороженной (рис. 4). На основании этих опытов можно полагать, что восстановление ионов водорода на наводороженном железном электроде протекает при взаимодействии ионов водорода с адсорбированными атомами

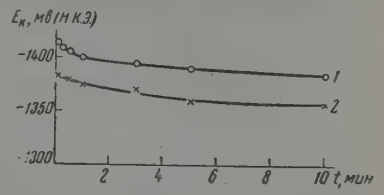


Рис. 4. Потенциал выделения водорода в растворе 150 *г/л* Na_2SO_4, pH =3, $i_к = 20$ *ма/см*^{2}: *1* — ненаводороженный железный электрод, *2* — предварительно наводороженный электрод

$$H_3O^+ + H_{адс} + e \rightarrow H_2 + H_2O. \qquad (1)$$

Для протекания этой реакции требуется меньшая энергия активации, чем для реакции

$$H_3O^+ + e \rightarrow H_{адс} + H_2O. \qquad (2)$$

Скорость реакции (1) будет тем больше, чем больше количество адсорбированных атомов водорода.

Возвращаясь к рис. 3, можно отметить, что на нисходящей ветви кривой (участок *бв*) наблюдается не только перераспределение тока между реакциями восстановления ионов водорода и металла, заключающееся в уменьшении скорости восстановления водорода и увеличении скорости осаждения железа, но также при данной плотности тока (суммарной) снижается поляризация электрода. Облегчение восстановления ионов металла по мере уменьшения скорости выделения водорода, вероятно, связано с тем, что выделение металла на наводороженной поверхности значительно труднее, чем на ненаводороженной. Хотя из этих опытов видно, что наличие адсорбированного водорода на поверхности электрода затрудняет выделение металла, однако в области pH 3,0—3,5, где происходит только восстановление ионов металла, потенциал выделения остается все же достаточно высоким. Поэтому едва ли все затруднения восстановления ионов металла можно отнести за счет адсорбции водорода на поверхности электрода. По всей вероятности, часть торможения реакции восста-

новления ионов металла связано с адсорбцией чужеродных частиц (гидроокиси и другие) на поверхности электрода.

Так, изучение изменения поляризации во времени при высоких значениях pH показывает, что на свежеосажденной поверхности железа после выключения тока адсорбируются чужеродные частицы, которые пассивируют поверхность электрода и при последующем включении тока препятствуют выделению металла. На рис. 5 представлена кривая изменения поляризации во времени при осаждении железа периодически прерываемым током в 1 N $FeSO_4$ при pH 3,4 и $i = 10$ *ма/см*^{2}. Как видно из кривой, в момент включения тока наблюдается скачок потенциала, причем скачок тем больше, чем больше продолжительность нахождения электрода в растворе без тока. Увеличение поляризации в момент включения тока связано обычно с адсорбцией на поверхности электрода чужеродных частиц, которые препятствуют восстановлению ионов металла. Очевидно, пассивирование поверхности

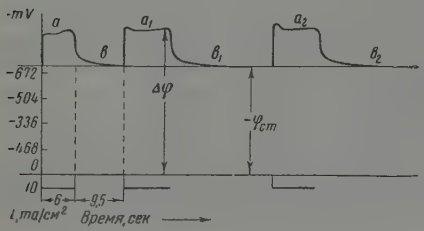


Рис. 5

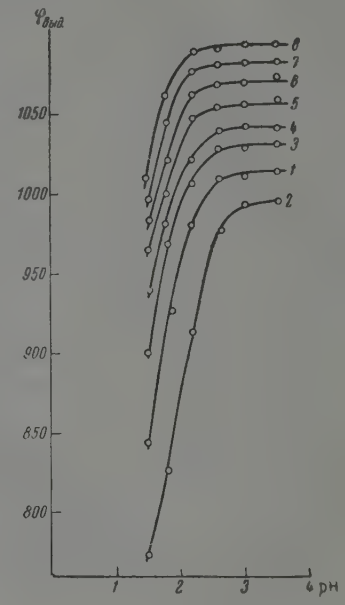


Рис. 6

Рис. 5. Изменение потенциала выделения железа во времени в 1 N $FeSO_4$, pH = 3,4, $i_к = 10$ *ма/см*^{2}. Участки *а*, a_1, a_2 — ток включен; участки *в*, $в_1$, $в_2$ — ток выключен

Рис. 6. Изменение потенциала катода при 25° с pH в 1 N $FeSO_4 + 1$ N $Al_2(SO_4)_3$: *1* — $i_к = 7,6$; *2* — $i_к = 3,8$; *3* — $i_к = 11,3$; *4* — $i_к = 15,1$; *5* — $i_к = 22,6$; *6* — $i_к = 30,2$; *7* — $i_к = 37,2$ и *8* — $i_к = 45,3$ *ма/см*^{2}

электрода происходит не только в отсутствие тока, но и в процессе электролиза, однако в меньшей степени, чем в случае нахождения электрода в растворе без тока, с чем, очевидно, и связана значительная часть наблюдаемой поляризации при электроосаждении железа.

При изучении поляризации в 1 N $FeSO_4 + 1$ N $Al_2(SO_4)_3$ была установлена несколько иная зависимость потенциала выделения от pH. На рис. 6 представлена зависимость потенциала катода от pH раствора в присутствии сульфата алюминия. Как видно из рис. 6, в этом случае поляризация электрода растет лишь при увеличении pH до 2—2,5. Дальнейшее уменьшение концентрации водородных ионов практически не влияет на величину поляризации. Такой ход кривой кажется вполне естественным, поскольку при увеличении pH выше 2 выход металла по току не увеличивается (рис. 2, кривая *2*). Максимальное значение поляризации при этом соответствует выходу металла по току, равному 45%. Поскольку в данном случае одновременно с выделением металла происходит интенсивное выделение водорода и наводороживание железного электрода, снижения поляризации с увеличением pH не наблюдается.

Эти кривые также показывают, что наличие в растворе сульфата алюминия практически не влияет на скорость восстановления ионов водорода, но препятствует восстановлению ионов железа, с чем и связано отличие форм поляризационных кривых (рис. 3 и 6).

Выводы

1. Кривая зависимости потенциала железного электрода при постоянной силе поляризующего тока от pH раствора проходит через максимум. Низкие значения потенциала выделения на нисходящей и восходящей ветвях указанной кривой соответствуют преимущественному восстановлению то одного, то другого типа ионов. Максимальные значения потенциала восстановления соответствуют совместному выделению обоих типов ионов, что свидетельствует о взаимном торможении этих процессов.

2. Выделение водорода на наводороженном железном электроде облегчено по сравнению с ненаводороженным. Это указывает, что скорость реакции (1) больше, чем реакции (2).

3. В присутствии сульфата алюминия поляризация катода возрастает, что объясняется затруднением разряда ионов железа.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
18. VIII. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кузнецова, А. П. Попков, Л. А. Уварови А. Т. Ваграмян. Ж. физ. химии, **35**, 1406, 1961.
2. F. Foerster. J. Electrochem., **22**, 85, 1916; S. Glasstone, J. Chem. Soc., 2, 2887, 1926; Н. Т. Кудрявцев, Л. А. Яковлева, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, вып. XXII, 1956; В. А. Ройтер, В. А. Юза, Е. С. Полуян, Ж. физ. химии, **13**, 605, 1939; Э. С. Саркисов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 2, 421, 1937.
3. В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, Ж. физ. химии, **23**, 413, 1949.
4. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **31**, 1875, 1957, Z. Phys. Chim., **207**, 321, 1957; И. А. Багоцкая. Докл. АН СССР, **107**, 843, 1956; **110**, 397, 1956.
5. М. Смяловский, Бюл. Польск. АН, отд. 3, 4, 43, 1956; М. Смяловский, З. Шклярская-Смяловская, Тр. электрохим. конференции, Варшава, 1956.

POLARIZATION DURING ELECTRODEPOSITION OF IRON GROUP METALS

II. ELECTRODEPOSITION OF IRON

A. T. Vagramyan, V. N. Kuznetsova, A. P. Popkov, V. A. Savostin and *L. A. Uvarov (Moscow)*

Summary

Polarization during electrodeposition of iron has been investigated galvanostatically as function of the pH of the electrolyte. The polarization curve has been shown to pass through a maximum. The low values of the deposition potential at the descending and ascending branches of the curve correspond to predominant reduction of the one or the other ionic species. Maximum values of the reduction potential correspond to concurrent discharge of both types of ions, which thus bears evidence of the mutual retardation of these processes. Hydrogen evolution at a hydrogen occluded iron electrode has been shown to take place easier than at a nonoccluded one. Discharge of iron ions is retarded on concurrent evolution of hydrogen occluded in the iron and is facilitated in the absence of such hydrogen.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ *н*-ГЕПТАНА и *н*-ОКТАНА

Л. Д. Воляк и Л. П. Андреева

Нами было измерено поверхностное натяжение *н*-гептана и *н*-октана от комнатной температуры до 240°, поскольку имеющиеся в литературе данные [1] охватывают узкий интервал: 0—75° для гептана и 0—50°— для октана. Выше 240° надежных измерений не удалось произвести. Исследуемые химически чистые гептан и октан были получены из Института авиационных топлив и масел. По данным Института для *н*-гептана при комнатной температуре плотность $D = 0{,}684$ и т. кип. 98,4°; для *н*-октана $D = 0{,}703$ и т. кип. 125,6°. Измерения поверхностного натяжения октана и гептана проводились по методу двух капилляров [2].

Капилляры помещались в термостат, температура в котором поддерживалась с точностью до 0,1°.

Результаты измерения поверхностного натяжения σ приведены в таблице.

Поверхностное натяжение *н*-гептана и *н*-октана

t, °C	σ гептана, эрг/см²	σ октана, эрг/см²	*t*, °C	σ гептана, эрг/см²	σ октана, эрг/см²
20	20,63	21,82	140	8,87	10,70
30	19,54	20,79	150	8,02	9,88
40	18,47	19,78	160	7,19	9,07
50	17,42	18,79	170	6,38	8,28
60	16,39	17,82	180	5,59	7,50
70	15,38	16,87	190	4,82	6,74
80	14,35	15,94	200	4,07	5,99
90	13,42	15,03	210	3,34	5,25
100	12,47	14,13	220	2,63	4,52
110	11,54	13,25	230	1,94	3,80
120	10,63	12,39	240	1,29	3,10
130	9,74	11,54			

Поверхностное натяжение σ вычислялось при помощи соотношения между поверхностным натяжением и капиллярной постоянной:

$$\sigma = \frac{g}{2} a^2 (D - d),$$

где D и d — плотности жидкости и ее насыщенного пара [4], a^2— капиллярная постоянная.

Капиллярная постоянная вычислялась по формуле

$$a^2 = \frac{H}{1/b_1 - 1/b_2},$$

где b_1 и b_2 — радиусы кривизны менисков.

В первом приближении полагалось $b_1 = r_1$ и $b_2 = r_2$ (r_1 и r_2— радиусы капилляров).

Последующие приближения для a^2 находились при помощи таблицы Сегдена [4].

Предельная ошибка измерений поверхностного натяжения может быть оценена в 2%. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с известными данными по поверхностному натяжению гептана и октана [1].

Одним из авторов данной работы предложено новое выражение для зависимости поверхностного натяжения от удельного объема жидкой v' и газообразной v'' фаз [4]:

$$\sigma = A\,(v'^2 e^{-kv'} - v''^2 e^{-kv''}). \qquad (1)$$

Это выражение применимо ко всем жидкостям — нормальным и ассоциированным, что проверено на 31 веществе.

Второй член этой формулы вообще много меньше первого, и, как было показано в [4], его необходимо учитывать лишь в области температур на несколько градусов ниже критической точки. Поэтому, исключая малую область вблизи критической точки, во всей остальной области жидкого состояния можно пользоваться более простым уравнением

$$\sigma = Av'^2 e^{-kv'}.$$

Эта формула применима к гептану и октану, поверхностное натяжение которых может быть представлено на основе десятичных логарифмов формулами

$$\sigma = 3141 v'^2 \cdot 10^{-1{,}7178 v'} \text{ для } н\text{-гептана},$$

$$\sigma = 3326 v'^2 \cdot 10^{-1{,}7419 v'} \text{ для } н\text{-октана}.$$

Выводы

Измерено поверхностное натяжение *н*-октана и *н*-гептана в широком интервале температур. Поверхностное натяжение этих веществ может быть описано уравнением типа (1).

Поступила
17.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Под ред. В. М. Татевского, М., 1960.
2. Л. Д. Воляк. Докл. АН СССР, 74, 307, 1950.
3. К. Адам. Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, 1947.
4. Л. Д. Воляк. Теплоэнергетика, № 7, 33, 1958.

INVESTIGATION OF THE SURFACE TENSION OF N-HEPTANE AND N-OCTANE

L. D. Volyak and *L. P. Andreeva* *(Moscow)*

Summary

An experimental investigation has been made of the surface tension of n-octane and n-heptane. The surface tensions of these compounds may also be expressed by an equation of the type:

$$\sigma = A\,(v'^2 e^{-kv'} - v''^2 e^{-kv''}).$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

А. М. Маркевич и Ю. И. Печерская

В предыдущих работах [1, 2] было установлено появление перекиси водорода в продуктах реакции окисления формальдегида и решающее влияние поверхности реакционного сосуда на весь ход реакции окисления. Оказалось, что наличие больших количеств (до 1/3 от исходного формальдегида) или практически полное отсутствие перекиси водорода в продуктах реакции в первую очередь связано именно с природой стенки. Поэтому при работе с различными реакционными сосудами наблюдались различные и противоречивые кинетические закономерности.

В настоящей работе изучалась кинетика накопления перекиси водорода и исследовалась роль этого промежуточного продукта в реакции окисления формальдегида.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в статических условиях. Скорость реакции, кроме обычных измерений Δp, определялась также по данным анализа продуктов реакции, в первую очередь — перекиси водорода. Нами применялся реакционный сосуд из молибденового стекла диаметром 44 *мм*, длиной 170 *мм* ($V = 258$ *мл*), стенки которого были предварительно обработаны хромпиком и затем промыты водой. Как было установлено [2], такая обработка позволяет получить большие количества перекиси водорода.

Формальдегид для приготовления исходных смесей получался возгонкой из параформальдегида. Сосуд с параформальдегидом и колбы для приготовления исходных смесей были помещены в термостат, где поддерживалась температура $\sim 100°$, все остальные коммуникации установки и краны обогревались электрическим током также до 100°. В работе применялись 5- и 10%-ные смеси формальдегида с воздухом. Начальные давления смеси для различных серий опытов менялись в пределах 150—350 *мм* рт. ст. Изменение давления регистрировалось стеклянным мембранным манометром.

Воспроизводимость экспериментальных данных достигалась тем, что ежедневно перед началом опытов сосуд обрабатывался смесью формальдегида с кислородом 1 : 1 при начальном давлении ~ 200 *мм* рт. ст. Добавка перекиси водорода в исходную смесь проводилась следующим образом: коммуникации установки заполнялись парами концентрированной (80—90%) перекиси водорода, которые затем проталкивались исходной смесью в реакционный сосуд. По окончании опыта продукты реакции откачивались из сосуда через ловушку, находящуюся при температуре $\sim 90°$. Такой прием позволял удалять основное количество не вступившего в реакцию формальдегида, который мешает определению H_2O_2. Затем в ловушку при этой же температуре добавлялась вода, и содержимое ловушки анализировалось на перекись водорода. Анализ проводился на фотоэлектрокалориметре при помощи титанового реактива [3] и позволял уверенно определять до 10^{-5} *г* H_2O_2. Содержание окиси углерода в продуктах реакции определялось в параллельных опытах, для чего был применен метод Б. П. Брунса, Г. Е. Брауде и Д. С. Циклиса [4].

Кинетика окисления формальдегида при 330—390° представлена на рис. 1. Характерно, что в начальный период, когда $\Delta p = 0$, скорость реакции, считая по накоплению перекиси водорода, имеет вполне определенное значение. При этом единственными продуктами являются перекись водорода и окись углерода. Таким образом, в начальной стадии реакция протекает в направлении

$$CH_2O + O_2 \rightarrow H_2O_2 + CO. \qquad (1)$$

Изменение давления становится заметным лишь на дальнейших стадиях реакции, когда накопление перекиси водорода делает заметной реакцию ее распада:

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + {}^1/_2O_2. \qquad (2)$$

Скорости процессов (1) и (2) имеют различный температурный коэффициент, и соответственно продолжительность кажущегося индукционного периода при различных температурах будет различной. Это хорошо

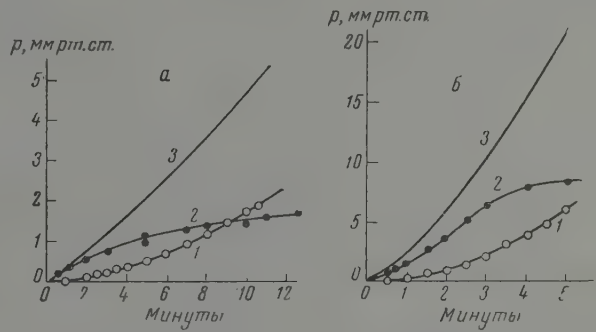


Рис. 1. Кинетика окисления формальдегида: *а* — при 330 и *б* — 390° С; смесь CH_2O: воздух=1 : 9. p_{CH_2O}=300 *мм* рт. ст. $P^0_{CH_2O}$ = 30 *мм* рт. ст.; *1* — изменение давления Δp; *2* — накопление H_2O_2; *3* — расходование CH_2O

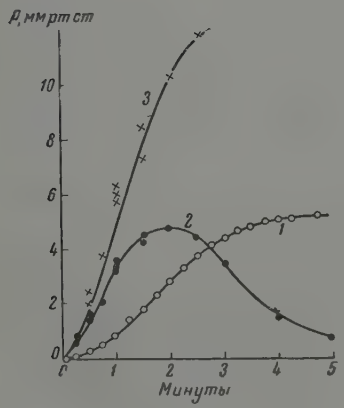


Рис. 2

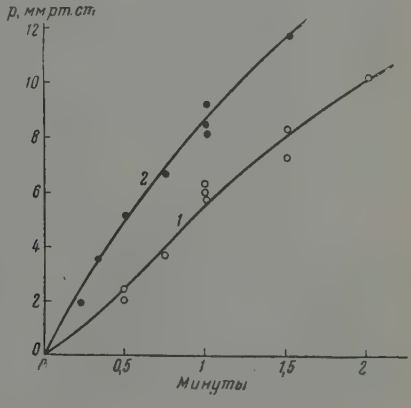


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика окисления формальдегида при 420°. Смесь CH_2O: воздух = 1 : 19, P_0 = 300 *мм* рт. ст., $P^0_{CH_2O}$ = 15 *мм* рт. ст.; *1* — изменение давления Δp, *2* — накопление H_2O_2, *3* — расходование CH_2O

Рис. 3. Кинетика окисления формальдегида при 420°. Смесь CH_2O : воздух = 1 : 19. p_0 = 300 *мм* рт. ст. $P^0_{CH_2O}$ = 15 *мм* рт. ст.; *1* — без добавки H_2O_2 (см. рис. 2, кривая *3*), *2* — с добавкой H_2O_2 (~ 10 *мм* рт. ст.). Точки на кривых получены по данным анализа на содержание CO в продуктах реакции

иллюстрируют данные рис. 1. Расходование формальдегида представлено кривыми *3*, которые получены графически сложением ординат кривой *2* с удвоенным значением Δp. Обращает на себя внимание S-образный вид

кривой *3*, что указывает на автокаталитический характер процесса. Это особенно отчетливо выражено для данных, полученных при 390°. Такой же характер наблюдается и при более высоких температурах, что видно из рис. 2, где представлена кинетика окисления при 420° при вдвое меньшей концентрации формальдегида. При этой температуре перекись водорода еще менее устойчива и ее концентрация в реакции описывается кривой *2*, типичной для концентрации промежуточного продукта. Точки на кривой *3* получены по данным анализа на окись углерода и показывают концентрацию этого вещества. Совпадение данных анализа на содержание CO и расчетной кривой на содержание формальдегида (кривая *3*), т. е. данных, полученных независимым способом, убеждает нас в правильности измерений, представленных на рис. 1 и 2.

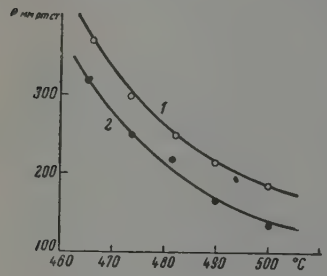


Рис. 4. Понижение нижнего предела воспламенения формальдегида добавкой перекиси водорода. Смесь CH_2O : воздух = 1 : 9. *1* — без добавки H_2O_2, *2* — с добавкой H_2O_2 (10 *мм* рт. ст.)

Естественно было предположить, что наблюдаемое ускорение реакции связано с автокатализом. Для проверки этого предположения изучалось влияние добавок водяного пара и перекиси водорода на скорость окисления формальдегида. В исходную смесь вводилась перекись водорода, содержание которой для этой серии опытов составляло около 10 *мм* рт. ст. (считая на давление в реакционном сосуде). Точность дозировки вводимой в реакционный сосуд перекиси водорода составляла ~10—15%. Результаты этих опытов представлены на рис. 3, где обе кривые изображают расходование формальдегида. Содержание CO в продуктах реакции, найденное независимым способом, показано точками. Верхняя кривая получена для опытов с добавкой перекиси водорода, нижняя — для чистой смеси. Все остальные условия эксперимента сохранены постоянными. Эти данные ясно показывают роль перекиси водорода как ускорителя реакции окисления формальдегида. Добавки водяного пара в количестве 10 *мм* рт. ст. не оказали влияния на скорость реакции.

Подобная же роль перекиси водорода как активатора реакции окисления формальдегида может быть иллюстрирована другими опытами, в которых изучалось влияние добавок H_2O_2 на положение нижнего предела воспламенения воздушно-формальдегидных смесей. Эти данные представлены на рис. 4. Область над кривой *1* отвечает таким условиям, при которых медленное окисление формальдегида переходит в воспламенение. Этот переход осуществляется с заметным предварительным периодом медленного окисления, причем последний резко сокращается с увеличением давления смеси. Точки на кривой *1* отвечают опытам, в которых период медленного окисления составлял 4—5 сек. Область, расположенная ниже кривой *1*, характеризует условия, при которых воспламенение вовсе не наступает. Добавка перекиси водорода, как это показывает кривая *2*, существенно снижает предел воспламенения. Заметим, что при воспламенении практически все CO окисляются до CO_2.

Появление перекиси водорода в реакции окисления формальдегида естественно объяснить следующей последовательностью реакций:

$$CH_2O + O_2 \rightarrow H\dot{C}O + H\dot{O}_2, \quad (3)$$

$$H\dot{C}O + O_2 \rightarrow CO + H\dot{O}_2, \quad (4)$$

$$H\dot{O}_2 + CH_2O \rightarrow H_2O_2 + H\dot{C}O, \quad (5)$$

где реакция (3) как начальная инициирующая стадия вызывает дальнейшую цепь радикальных реакций замещения, приводящих к образованию CO и H_2O_2. На этой стадии реакция протекает без изменения давления, что подтверждается экспериментальными данными. Таким образом, появление начального, кажущегося, индукционного периода непосредственно связано с образованием H_2O_2. Поэтому применение реакционных сосудов, обработанных тетраборатом калия, когда в реакции, как было показано ранее [2], не образуется перекиси водорода, полностью уничтожает период индукции.

Однако наблюдаемая на опыте резкая разница в кинетических закономерностях и различный температурный коэффициент реакции для сосудов с различной обработкой поверхности заключается не только в формальном отсутствии или наличии периода индукции, регистрируемого по изменению давления. Как показывают экспериментальные данные, скорость реакции окисления формальдегида увеличивается по мере накопления перекиси водорода и даже на значительных глубинах превращения исходных компонентов превышает начальное значение (см. кривую *1*, рис. 5). Подобного явления никогда не замечалось при работе с сосудами, обработанными $K_2B_4O_7$, т. е. в отсутствие перекиси водорода [2]. Таким образом, увеличение скорости окисления формальдегида должно быть связано с появлением и накоплением H_2O_2.

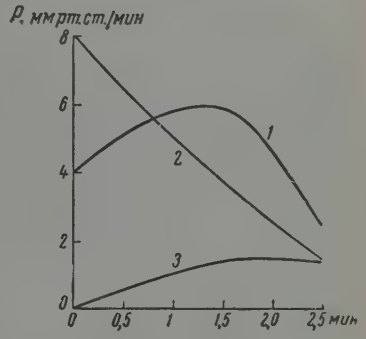


Рис. 5. Сопоставление экспериментальных значений скорости окисления формальдегида и скоростей элементарных актов инициирования (3) и (6) при 420°. *1* — экспериментальные данные, *2* и *3* — значения W_3 и W_6, рассчитанные по выражениям (10) и (11) и данным рис. 2

Можно предположить два варианта участия H_2O_2 в реакции. С одной стороны, вероятно прямое взаимодействие H_2O_2 и CH_2O. Известно и подтверждено также нашими опытами, что при низких температурах (до 100°) наблюдается быстрая реакция между перекисью водорода и формальдегидом, приводящая к образованию различных перекисных соединений, например,

$$2CH_2O + H_2O_2 \rightarrow (CH_2OH)_2O_2,$$

которые затем легко распадаются с образованием муравьиной кислоты. При низких температурах наличие такой реакции легко установить по образованию HCOOH. Однако в наших опытах в области температур, превышающих 300°, в продуктах реакции муравьиная кислота никогда не обнаруживалась. Это дает основание считать, что при высоких температурах подобное взаимодействие с образованием HCOOH, по-видимому, не имеет места. В то же время допустимо, что именно в этой области температур реакция протекает по другому пути:

$$CH_2O + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO,$$

и этот процесс увеличивает скорость окисления формальдегида.

С другой стороны, роль H_2O_2 может быть связана с ее распадом на радикалы:

$$H_2O_2 \rightarrow 2\dot{O}H \qquad (6)$$

и появлением в реакции новых активных центров, что приводит к механизму с вырожденными разветвлениями, где возникающие радикалы $\dot{O}H$

дают начало новым элементарным актам:

$$\dot{O}H + CH_2O \rightarrow H_2O + H\dot{C}O, \quad (7)$$

$$\dot{O}H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + H\dot{O}_2. \quad (8)$$

Таким образом, кроме основной реакции инициирования (3), появляется новая реакция (6), скорость которой пропорциональна концентрации перекиси водорода. Каждая из этих реакций приводит к зарождению цепи, включающей чередование одних и тех же элементарных стадий (4) и (5). Следовательно, полная скорость реакции может быть выражена суммой

$$\frac{d\,CH_2O}{dt} = w_3\nu + w_6\nu, \quad (9)$$

где w_3 и w_6 есть скорости реакций (3) и (6) и ν — длина цепи, величина, одинаковая для обоих слагаемых. Первый член в этом выражении определяется скоростью бимолекулярного процесса инициирования и по ходу реакции всегда должен падать, поскольку исходные вещества — формальдегид и кислород — расходуются. Величина второго слагаемого зависит от концентрации перекиси водорода и пропорциональна ей. Поэтому скорость суммарной реакции окисления формальдегида может меняться во времени различным образом и, в зависимости от соотношения скоростей w_3 и w_6, даже расти. Именно такой случай представлен на рис. 5 (кривая *1*).

Как показывают наши опыты, проведенные в интервале 460—500° (рис. 4), скорость реакции может возрасти настолько, что это приведет к тепловому взрыву, а добавка перекиси водорода, введенная в начале реакции, позволяет вызвать тепловой взрыв при более низкой концентрации формальдегида. В момент резкого повышения температуры при вспышке происходит дальнейшее окисление CO и CO_2. Казалось бы, что реакции (3)—(8) можно положить в основу механизма окисления формальдегида. Однако на этом пути возникают существенные затруднения, связанные с величинами скоростей отдельных стадий реакции.

Принимая значения энергий связи H—CHO, равной 79 *ккал*, [5]; H—OO — 47 *ккал* [6] и HO—OH — 48 *ккал* [7], находим, что теплоты инициирующей реакции (3) и реакции вырожденного разветвления (6) составят 32 и 48 *ккал*. Принимая далее, согласно Н. Н. Семенову [5], что активационный барьер для таких реакций мал, поскольку обратные реакции рекомбинации идут практически без энергии активации, можно считать, что энергия активации реакций (3) и (6) близка к теплоте реакции и, следовательно, можно принять, что $E_3 = 32$ *ккал* и $E_6 = 48$ *ккал*. Отсюда скорости этих процессов равны

$$w_3 = 10^{-10}\,[CH_2O]\,[O_2]\,e^{-\frac{32000}{RT}}, \quad (10)$$

$$w_6 = 10^{13}\,[H_2O_2]\,e^{-\frac{48000}{RT}}. \quad (11)$$

Сопоставим значения скоростей w_3 и w_6 с реальными значениями скорости реакции окисления формальдегида и воспользуемся для этого данными рис. 2. Расчет проведем для максимальных концентраций соответствующих компонентов, т. е. найдем w_3 для $t = 0$, когда $[CH_2] = 15$ *мм* рт. ст., $[O_2] = 60$ *мм* рт. ст. и w_6 для $t = 2$ мин., когда $[H_2O_2] = 4{,}8$ *мм* рт. ст. Выражения (10) и (11) приводят к следующим значениям скоростей элементарных актов: $w_3 = 8$ *мм/мин* при $t = 0$, $w_6 = 1{,}5$ *мм/мин*, при $t = 2$ мин.

Проводя подобный расчет для различных моментов времени, легко получить соответствующие зависимости w_3 и w_6 от времени. Результаты

этих расчетов, проведенных по данным рис. 2, представлены графически на рис. 5. Здесь же (кривая *1*) представлена полная скорость окисления формальдегида $d[CH_2O]/dt$, полученная из опытных данных путем дифференцирования кривой *3* рис. 2. Как видно из этих данных, при 420° скорость окисления формальдегида оказывается одного порядка с расчетными значениями скоростей элементарных актов предполагаемых процессов инициирования. В связи с этим возникают затруднения для построения цепной схемы реакции окисления формальдегида. Единственный выход из этого затруднения заключается в том, чтобы ввести в выражение (9) для скорости реакции стерический множитель. К такому же заключению о необходимости стерического множителя для этой реакции приходит Н. Н. Семенов с сотрудниками [8] и считает его равным 10^{-2}.

В последние годы благодаря применению новых чувствительных методов анализа многие исследователи обнаруживали перекись водорода в продуктах газофазного окисления углеводородов спиртов и других органических веществ. В связи с этим возникает естественное желание изучить роль этого соединения в окислительных процессах. Полученные экспериментальные данные указывают на активную роль этого промежуточного продукта, причем естественно, что химическая активность H_2O_2 с повышением температуры растет. Хотя данных настоящей работы недостаточно для выяснения природы воздействия H_2O_2 на течение основной реакции окисления, представляется весьма вероятным, что характерная особенность окислительных процессов, заключающаяся в высокой чувствительности скорости реакции к состоянию поверхности реакционного сосуда, связана именно с реакциями образования или расходования перекиси водорода. Такого рода воздействие поверхности на скорость реакции окисления может быть связано, например, с высокой чувствительностью реакции рекомбинации радикала $HO_2^{\cdot}$ к природе поверхности. Как следует из данных А. Б. Налбандяна и В. В. Воеводского, полученных при изучении реакции окисления водорода [9], $\varepsilon_{HO_2^{\cdot}}$ на различных поверхностях может меняться в 10^5 раз. Эти авторы показали, что гибель радикала $HO_2^{\cdot}$ на поверхностях, покрытых $K_2B_4O_7$, идет с большой скоростью. Весьма возможно, что именно с этим процессом, приводящим к сокращению длины цепи, нужно связывать наблюдаемое на опыте понижение скорости реакции в сосудах, покрытых тетраборатом калия.

Выводы

1. Перекись водорода ускоряет реакцию медленного окисления формальдегида и понижает предел воспламенения смеси формальдегида с воздухом.

2. Высокая чувствительность газофазных окислительных реакций к состоянию поверхности реакционного сосуда связана с величиной коэффициента рекомбинации радикалов $HO_2^{\cdot}$ на данной поверхности.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
13. III. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Маркевич и Л. Ф. Филиппова, Ж. физ. химии, 31, 2649, 1957.
2. А. М. Маркевич и Л. Ф. Филиппова, Ж. физ. химии, в печати.
3. G. M. Eisenberg, Ind. a. Engin. Chem. Analytical edition, 15, 327, 1943.
4. Б. П. Брунс, Г. Е. Брауде и Д. С. Циклис, Ж. аналит. химии, 2 294, 1947.
5. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1954.
6. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 514.
7. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, Изд. иностр. лит., М., 1956.

8. Л. В. Кармилова, Н. С. Еникопян, А. Б. Налбандян и Н. Н. Семенов, Ж. физ. химии, 34, 1176, 1960.
9. А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд-во АН СССР, М., 1949, стр. 173.

HYDROGEN PEROXIDE IN THE OXIDATION OF FORMALDEHYDE

A. M. Markevich and *Yu. I. Pecherskaya (Moscow)*

Summary

The rate of accumulation of hydrogen peroxide and the role of the latter in formaldehyde oxidation has been investigated. The walls of the reacting vessel were subjected to a special preliminary treatment, allowing large amounts of H_2O_2 to be obtained. It was found that H_2O_2 accelerates the slow oxidation of formaldehyde and lowers the inflammation limit of formaldehyde-air mixtures. A mechanism for the H_2O_2 formation has been proposed and it has been suggested that the high susceptibility of gaseous oxidation reactions to the state of the surface of the reaction vessel is associated with the value of the radical recombination coefficient for the given surface.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАКАЛКИ НА ВЫХОД ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТАНОЛА НА СЕРЕБРЯНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

П. М. Стадник и В. П. Фенцик

Промышленные установки для каталитического окисления метанола в формальдегид обладают тем основным недостатком, что не учитывают последующего окисления и распада формальдегида, протекающего при передвижении продуктов реакции от контактного аппарата к холодильнику и адсорберу. Между тем, как установлено нашими исследованиями [1—4], при движении горячей реакционной смеси от катализатора к ловушкам происходит нарастание количества CO и H_2 с одновременным уменьшением CH_2O. При этом формальдегид частично окисляется до муравьиной кислоты. Результаты этих исследований приводят нас к заключению, что процесс распада формальдегида на CO и H_2, как и частичное окисление его до муравьиной кислоты, происходит, видимо, цепным путем с зарождением цепей на горячих стенках аппаратуры и протекает гетерогенно-гомогенным путем. Для закалки продуктов мы пользовались поверхностью воды с температурой 13—15°.

Вода, окружающая катализатор, выполняла несколько функций. Во-первых, она растворяла формальдегид и выводила его из реакционного пространства и тем самым исключала возможность вторичного его попадания на катализатор. Во-вторых, закалочная вода резко снижала температуру продуктов реакции, покидающих катализатор, и предупреждала их последующее взаимодействие вне катализатора с кислородом. Наконец, покрывая стенки реактора слоем толщиной около 1 *мм*, вода предупреждала зарождение цепного механизма вторичных реакций, тем самым способствовала сохранению качественного и количественного состава продуктов реакции в неизменном виде. Однако, если иметь в виду только последнее обстоятельство, можно получить, такой же эффект, осуществляя закалку холодной твердой поверхностью.

В настоящей работе мы ставили своей целью изучение возможностей закалки продуктов каталитического окисления метанола холодными стенками, а также выяснение роли температуры стенок на эффективность процесса закалки.

Экспериментальная часть

Методика. Реактор *1* представлял собою кварцевую трубку длиною 260 *мм* и диаметром 45 *мм*, покрытую в средней части изнутри слоем серебра *2*, играющего роль катализатора. Длина части реактора, покрытой серебром, составляла 60 *мм*. Для нагревания катализатора до рабочей температуры реактор снабжен нагревательной печкой *3* с нихромовой спиралью. Температура катализатора измерялась медно-константановой термопарой. Последняя была заключена в тонкостенный стеклянный капилляр и устанавливалась так, что спай касался слоя серебряного катализатора. Воздушно-метаноловая смесь вводилась по трубке *4*, верхний край которой был изогнут в виде кольца, охватывающего нижний край закалочной трубки *5*, где через ряд отверстий выходила у нижнего края посеребренной части реакционной трубки. Продукты реакции покидали реактор через трубку *6* и далее, для поглощения формальдегида, проходили три дрексельные склянки и собирались в газометре. Закалка процесса окисления метанола осуществлялась на поверхности цилиндра *5* диаметром 25 *мм*, охлаждаемого изнутри водой различной температуры. Вода в этот цилиндр вводилась через

трубку 7, а выводилась через 8. Температура входящей воды замерялась при помощи термометра. В тех опытах, где температура стенок закалочного цилиндра была ниже точки росы, на поверхности его происходила частичная конденсация влаги и паров метанола. В случае, если конденсация проходила в такой мере, что с закалочного цилиндра 5 периодически стекали капли жидкости, они выводились через воронку 9, расположенную в нижней части реактора. Впоследствии этот конденсат присоединялся после опыта к поглотительной жидкости из дрекселей, которая анализировалась на содержание формальдегида. Метаноло-воздушная смесь приготовлялась насыщением парами метанола промеренного количества воздуха, путем пропускания его над поверхностью жидкого метанола, находящегося в гуське. Последний помещался в термостат с автоматически регулируемой температурой, удерживаемой на уровне 60°. Контроль за составом спирто-воздушной смеси осуществлялся весовым методом по количеству испаряющегося метанола.

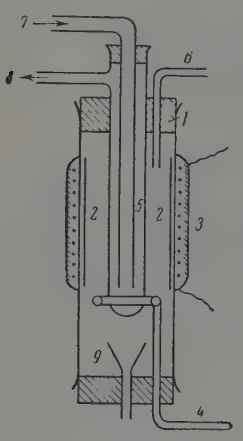


Рис. 1. Реактор

Для регулирования температуры закалочной поверхности внутреннего цилиндра 5 в него подавалась вода, нагретая до заданной температуры, пропусканием через змеевик, обогреваемый электропечью.

Для оценки влияния закалки была проведена серия опытов без подачи воды в закалочный цилиндр. В этом случае стенки цилиндра прогревались вместе с катализатором почти до той же температуры, что и катализатор.

Газообразные продукты реакции, собранные в газометре, анализировались на содержание CO_2, O_2, CO и H_2. Периодически производилось и определение метана, но, как правило, проявление его в продуктах реакции не наблюдалось. Определение общего выхода формальдегида проводилось анализом жидкости из поглотительных дрекселей с применением гидроксиламинного метода. Выход каждого продукта реакции исчислялся в *молях* на *моль* метанола, введенного в реакцию.

Для определения оптимальной рабочей температуры катализатора в условиях закалки холодной поверхностью нами была проведена серия опытов при различных температурах катализатора и одном и том же отношении $O_2 : CH_2OH$ — 1.3. Температура закалочной поверхности 12°.

На рис. 2 приведены кривые выхода *1* — CH_2O, *2* — CO_2, *3* — CO и *4* — H_2. Как следует из рисунка, наиболее высокие выходы формальдегида имеют место при 450—476°. Дальнейшее повышение температуры снижает количество формальдегида и соответственно увеличивает образование CO и H_2. Здесь необходимо отметить, что при закалке на поверх-

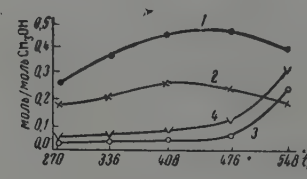


Рис. 2

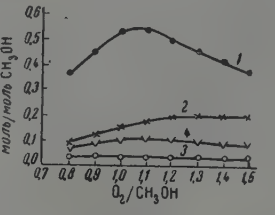


Рис. 3

ности холодной воды, как установлено нами в ранее проведенной работе [1], оптимума температуры работы катализатора не наблюдается. Процесс окисления метанола не претерпевает никаких искажений даже в том случае, если температуру катализатора поднять до 800°.

С целью выяснения зависимости выхода продуктов реакции от состава реакционной смеси, были поставлены серии опытов при различных соотношениях $O_2 : CH_3OH$. Данные опытов приведены на рис. 3, $O_2 : CH_3OH$, а по оси ординат выходы *1* — CH_2O, *2* — CO_2, *3* — CO, *4* — H_2 в молях на моль, введенного в реакцию метанола. Температура закалочной

поверхности 12°. Как видно из хода кривых, максимальный выход формальдегида соответствует отношению $O_2 : CH_3OH = 1{,}0—1{,}1$. На образование CO и H_2 состав реакционной смеси почти не оказывает никакого влияния. Что касается CO_2, то количество его с увеличением кислорода от 0,8 до 1,2 постепенно нарастает, но дальнейшее обогащение смеси кислородом к увеличению выхода не приводит.

Для выяснения влияния температуры закалочной поверхности целесообразно было применять реакционную смесь, в которой отношение O_2: $:CH_3OH$ обеспечивало бы максимальный выход формальдегида, т. е. составляло величину 1,0—1,1. Однако, с целью уменьшения конденсации

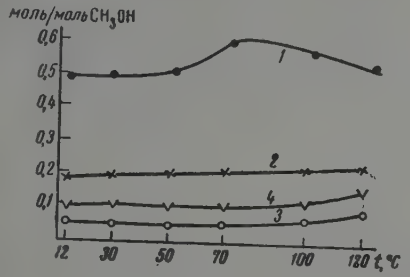


Рис. 4

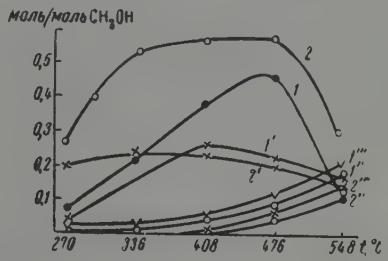


Рис. 5

метанола, мы решили проводить опыты с воздушно-метаноловой смесью, более богатой воздухом, и провели опыты со смесью: O_2: $CH_3OH = 1{,}3$. Данные этой серии опытов представлены на рис. 4. Кривые *1—4* показывают выход соответственно CH_2O, CO_2, CO и H_2.

Рабочая температура катализатора составляла 476°.

Из хода кривых видно, что по мере повышения температуры закалочной поверхности от 13° до 70° выход CH_2O нарастает, но дальнейшее повышение температуры до 120° снижает его. В некоторой степени с повышением температуры нарастает образование CO_2, CO и H_2.

Для оценки влияния закалки на выход продуктов реакции нами была также поставлена серия опытов без применения закалки. Температуры катализатора брались равными: 270, 336, 408, 476 и 548°, отношение O_2 к CH_3OH в реакционной смеси равнялось 1,3. В этом случае вода в закалочный цилиндр не подавалась, и температура закалочной поверхности была почти равна рабочей температуре катализатора.

При тех же рабочих температурах катализатора и составах рабочей смеси была проведена серия опытов с температурой закалочной поверхности, равной 70°.

Данные обоих серий опытов приведены на рис. 5.

Кривые *1*, *1'*, *1''* и *1'''* показывают выходы CH_2O, CO_2, CO и H_2 в опытах без закалки, *2*, *2'*, *2''* и *2'''* — соответственно выходы тех же продуктов в условиях закалки.

Из хода кривых следует, что закалка значительно повышает выходы формальдегида, особенно при низких температурах катализатора. Одновременно снижаются количества CO и H_2.

Результаты проведенного исследования позволяют сделать некоторые выводы по вопросу оптимальных условий образования формальдегида при каталитическом окислении метанола.

Зависимость выхода формальдегида и других продуктов реакции от рабочей температуры катализатора, вытекающая из хода кривых, приведенных на рис. 2, отчетливо показывает, что при закалке процесса твердой поверхностью с температурой 12° и температуре катализатора выше 476° происходят изменения в течении реакции. Выходы CH_2O и

CO_2 снижаются, а количество CO и H_2 заметно повышается. Как ранее отмечалось, при проведении закалки процесса поверхностью воды никаких искажений в ходе окислительного процесса не наблюдается даже в случае проведения реакции при 800°.

Нам кажется, что этому можно дать лишь одно объяснение. При закалке процесса твердой поверхностью последняя покрывается пленкой сконденсировавшихся метанола и воды и по сути закалка осуществляется жидкой пленкой, в которой и растворяется формальдегид. Однако ввиду ограниченного количества жидкости концентрация раствора скоро становится насыщенной и дальнейшее растворение CH_2O прекращается. В дальнейшем растворенный в поверхностной пленке формальдегид испаряется в реакционный объем и вторично попадает на катализатор или горячие участки стенок кварцевого реактора, где и зарождается процесс, приводящий к распаду формальдегида. То обстоятельство, что нарастание выхода CO и H_2 происходит при одновременном уменьшении количества CH_2O, указывает, что источником образования окиси углерода и водорода служит именно формальдегид, распадающийся по реакции

$$CH_2O \rightarrow CO + H_2.$$

В пользу такого механизма образования CO и H_2 говорит и то обстоятельство, что кривые повышения выхода обоих продуктов идут симбатно.

Из хода кривых, приведенных на рис. 4, следует, что закалка продуктов поверхностью, имеющей температуру ниже 60°, дает более низкие выходы, чем поверхностью с более высокой температурой. Нет сомнения в том, что причиной этого является частичная конденсация метанола, имеющего точку росы 64,7°. В тех случаях, когда температура закалочной поверхности выше точки кипения метанола, соотношение воздух — метанол остается на заданном уровне, равном 1,3. При более низких температурах это отношение увеличивается за счет частичной конденсации метанола на закалочной поверхности и, как следует из данных рис. 3, выход формальдегида соответственно падает.

Из сопоставления данных, приведенных в виде кривых на рис. 5, по окислению метанола без закалки и с применением последней следуют весьма важные выводы о роли холодной поверхности в гетерогенном процессе. Кривые *1* и *2* (рис. 5), отображающие выходы формальдегида, показывают, что в условиях закалки (кривая *2*) при температурах катализатора 270° и 336° выходы формальдегида повышаются более чем в 2 раза, в то время как при 336°, без закалки, выход формальдегида составляет 21%, в условиях закалки он равен 53% от метанола, введенного в процесс. При более высоких температурах катализатора закалка продолжает оказывать благоприятное влияние на общее течение процесса окисления метанола. Так, при 408° степень конверсии метанола без закалки составляет 73%, а при закалке — 81%. При этом выходы формальдегида повышаются на 20%, а выходы побочных продуктов снижаются. При 476° степень конверсии метанола в условиях закалки возрастает до 86%, при этом селективность катализатора остается на более высоком уровне по сравнению с опытами без закалки.

Эти данные подчеркивают большую роль холодных поверхностей, находящихся вблизи реакционного пространства, обслуживаемого катализатором. Имеющиеся в нашем распоряжении данные по применению закалки к другим каталитическим процессам показывают, что при помощи поверхностей с регулируемой температурой можно очень эффективно воздействовать на общее течение гетерогенных каталитических реакций.

Совершенно очевидно, что при конструировании контактных аппаратов для окисления метанола нужно считаться с большим влиянием температуры стенок, с которыми соприкасаются продукты реакции.

Выводы

1. Впервые изучен процесс окисления метанола на серебряном катализаторе с применением закалки реакции холодной поверхностью.

2. Оптимальная температура работы катализатора в условиях закалки лежит в пределах 408—476°.

3. Осуществление закалки твердой поверхностью с температурой ниже точки кипения метанола дает более низкие выходы формальдегида, чем закалка поверхностью, имеющей температуру, превышающую 65°.

4. Закалка процесса окисления метанола поверхностью с температурой 70° при всех прочих равных условиях значительно повышает выходы формальдегида, увеличивает степень конверсии метанола и сохраняет селективность катализатора на более высоком уровне.

Ужгородский государственный университет

Поступила 15. III. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. П. М. Стадник и М. И. Головей, Докл. АН УССР, № 6, 548, 1956.
2. П. М. Стадник и М. И. Головей, Укр. хим. ж., 23, 728, 1957.
3. П. М. Стадник, Доклады и сообщения, серия физико-математическая и химич., 1, 45, Изд. Ужгородск. гос. ун-та, 1957.
4. П. М. Стадник и М. И. Головей, Научн. зап. Ужгородск. гос. ун-та, 22, 28, 1957.

EFFECT OF ANNEALING TEMPERATURE ON FORMALDEHYDE YIELD IN THE METHANOL OXIDATION ON A SILVER CATALYST

P. M. Stadnik and *V. P. Fentsik (Ushgorod)*

Summary

The authors have investigated the oxidation of methanol on a silver catalyst, employing the method they have devised of annealing in heterogenous processes. Maximum yield was found to take place in the case when the temperature of the annealing surface is kept at a level of 70°. The application of annealing has been found to considerably enhance the yield of formaldehyde, the extent of methanol conversion and the selectivity of the catalyst for all operation temperatures of the latter.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРОДУКТОВ ДЕТОНАЦИИ ГЕКСОГЕНА

Н. М. Кузнецов

Имеется ряд работ, посвященных уравнению состояния продуктов детонации конденсированных взрывчатых веществ, в которых основой для получения уравнения состояния служат экспериментальные данные по исследованию параметров детонационной волны: скорости детонационной волны D, а в сравнительно недавнее время и массовой скорости на фронте детонационной волны u. По данным о скорости детонации, вообще говоря, нельзя однозначно найти уравнение состояния, поэтому в указанных работах определялись лишь параметры уравнения, заранее заданного вида. Вид уравнения состояния определялся из тех или иных теоретических соображений. При малых плотностях заряжения ($\rho_1 \leqslant 0{,}5$ *г/см*^{3}) продукты детонации могут быть описаны уравнением состояния реального газа [1,2]. При больших плотностях заряжения продукты детонации можно приближенно рассматривать как твердое тело и описывать уравнением состояния Ландау—Станюковича

$$p = A\rho^n + B\rho T, \tag{1}$$

где A, B, n — постоянные, p — давление, ρ — плотность, T — температура. Однако по имеющимся экспериментальным данным о зависимости скорости детонации, массовой скорости и теплоты взрыва от плотности заряда можно получить более полные сведения об уравнении состояния продуктов детонации. В частности, из ограничений, накладываемых обычно на искомое уравнение состояния, заключающихся в предположении о степенной зависимости «упругой» части давления от плотности, о линейной зависимости тепловой части давления от плотности и температуры и о постоянстве теплоемкости достаточно оставить лишь единственное: предположение о линейной зависимости давления и энергии от температуры в исследуемой области давлений и плотностей продуктов детонации.

В тех случаях, когда это предположение оправдано, уравнение состояния продуктов детонации может быть получено в общем виде.

В данной работе по зависимости D, u и теплоты взрыва Q от плотности заряда ρ_1 определяется уравнение состояния продуктов детонации конденсированных В. В. в предположении, что энергия и давление продуктов детонации линейно зависят от температуры, т. е.

$$p = p_y(\rho) + B(\rho)\rho T, \tag{2}$$

$$E = E_0 + E_y(\rho) + C_v T, \tag{3}$$

где E_0 — постоянная, C_v — теплоемкость при постоянном объеме.

Искомыми являются, зависящие только от плотности функции $\gamma = B/C_v$, «упругое» давление p_y и постоянная E_0. Количественные результаты получены для гексогена.

По значениям D, Q и u на фронте детонационной волны можно найти плотность ρ_2, давление p_2, энергию E_2 и скорость звука C_2 в точке Жуге из известных соотношений для детонационной волны:

$$D = \frac{u}{1 - \rho_1/\rho},$$

$$p = \rho_1 D^2 (1 - \rho_1/\rho),$$

$$E_2 = {}^1/_2\, u^2 + Q,$$

$$C_2 = D - u \text{ (условие Жуге).}$$

Поэтому можно считать p_2, E_2, C_2 и ρ_2 известными. Исключая T из (2) и (3), имеем

$$p = p_y + \rho\gamma(E - E_0 - E_y). \tag{4}$$

Из термодинамического выражения для энергии

$$E = \int \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho \right] \frac{d\rho}{\rho^2} + f(T)$$

следует

$$E_y = \int \frac{p_y}{\rho^2} d\rho$$

и, согласно сделанному выше предположению,

$$f(T) = \int C_v dT = E_0 + C_v T. \qquad (5)$$

Если теплоемкость постоянна при всех температурах, то $E_0 = 0$. В общем же случае $E_0 \neq 0$. Из (4) и (5) получаем уравнение состояния *:

$$\frac{p}{\rho} = \frac{p_y}{\rho} + \gamma \left(E - \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{p_y}{\rho^2} d\rho - E_0 \right). \qquad (6)$$

Дифференцируя p вдоль кривой на плоскости $p - \rho$, определяющей

$$p_2 = p_2(\rho) \qquad (7)$$

на фронте детонационной волны для различных плотностей заряда, как функцию энтропии и плотности, находим

$$p_2' = \left(\frac{\partial p_2}{\partial \rho}\right)_s + \left(\frac{\partial p_2}{\partial s}\right)_\rho \frac{ds_2}{d\rho_2} = C_2^2 + \frac{T_2}{C_v} \left(\frac{\partial p_2}{\partial T}\right)_\rho \frac{ds_2}{d\rho} =$$
$$= C_2^2 + T_2 \gamma_2 \rho_2 \frac{ds_2}{d\rho_2}.$$

Определяя $Tds/d\rho$ из соотношения $Tds = dE - \frac{p}{\rho^2} d\rho$, находим

$$\gamma(\rho) = \gamma_2(\rho) = \frac{p_2' - C_2^2}{(\rho E')_2 - p_2/\rho_2}. \qquad (8)$$

Найденное таким образом γ есть отношение $(dp/dT)_\rho / \rho C_v$, вообще не связанное с какими-либо предположениями об уравнении состояния.

Введем переменную $y = p/\rho - p_y/\rho$ и запишем (6) в виде

$$E - E_0 - \int \frac{p}{\rho^2} d\rho + \int \frac{y}{\rho} d\rho = \frac{y}{\gamma}. \qquad (9)$$

Дифференцируя (9) вдоль направления (7), получаем линейное дифференциальное уравнение

$$y_2' - \left(\frac{\gamma}{\rho} + \frac{\gamma'}{\gamma} \rho \right) y_2 = \left(E_2' - \frac{p_2}{\rho^2} \right) \gamma,$$

решая которое, находим

$$y_2 = \gamma \exp \left\{ \int \frac{\gamma}{\rho} d\rho \right\} \left[\int \exp \left\{ - \int \frac{\gamma}{\rho} d\rho \right\} \left(E_2' - \frac{p_2}{\rho^2} \right) d\rho + C_1 \right].$$

Для определения C_1 заметим, что p_y должно обратиться в 0 при средних расстояниях между молекулами, соответствующих минимуму потенциала межмолекулярного взаимодействия. Плотность $\rho = \rho_0$, при которой $p_y = 0$, есть плотность продуктов детонации, находящихся при $T = 0$ в жидкой фазе. Практически, учитывая то, что продукты детонации существуют в жидкой фазе при достаточно низких температурах и что коэффициент теплового расширения жидкостей мал, для определения

* Под уравнением состояния понимаем зависимость $p - \rho - E$. Именно эту зависимость, а не связь $p - \rho - T$ необходимо знать при решении многих задач механики сплошных сред.

ρ_0 можно воспользоваться данными о плотностях компонентов продуктов детонации при тех температурах, при которых они реально существуют в жидкой фазе. Приводим таблицу плотностей компонентов продуктов детонации гексогена в жидкой фазе [3]. Процентное содержание компонентов относится к плотности заряжения $\rho_1 = 1{,}1$ *г/см*³ [5].

Таблица 1

Вещества	ρ, *г/см*³	t, °С	Состав, объемн. %
N_2	0,804	—196	33,78
H_2O	1,0	0	23,97
CO	0,79	—190	22,64
CO_2	1,19	—60	10,47
H_2	0,07	—253	8,46
CH_4	0,415	—164	0,68

Отсюда находим среднюю плотность $\rho_0 = 0{,}82$ *г/см*³. Поскольку состав продуктов детонации меняется при изменении плотности заряжения, ρ_0 может несколько изменяться. Из результатов вычислений уравнения состояния продуктов детонации гексогена, приведенных ниже, видно, что определение ρ_0 даже с погрешностью в 5—10% является достаточным для нахождения уравнения состояния. Наконец, найдя предварительно $p_y/\rho_2 = p_2/\rho_2 - y_2$, вычислим E_0 из уравнения (6), подставив в это уравнение $p = p_2(\rho)$ и $E = E_2(\rho)$ для какого-либо значения $\rho = \rho_2$.

Уравнение состояния продуктов детонации гексогена. Вычисление функций $p_y(\rho)$, $\gamma(\rho)$ и E_0 было выполнено по экспериментальным данным А. Н. Дремина о массовой скорости u и скорости детонации D [4] и Ю. Лебедева о теплоте реакции Q [5], согласно которым $u = D/3{,}6$, $D = 2{,}58 + 3{,}47\ \rho_1$ при $1{,}2 < \rho_1 < 1{,}8$; $Q = 1204 + 172\rho_1$ при $0{,}5 < \rho_1 < 1{,}8$; где ρ_1 — плотность заряда в *г/см*³; D — в *км/сек*; Q — в *кал/г*. Данные [4] предполагались справедливыми также и при $0{,}6 < \rho_1 < 1{,}2$.

Результаты вычислений приведены в табл. 2.

Таблица 2

ρ, *г/см*³	$y_2 \cdot 10^{-3}$, *кг·см/г*	$\frac{p_y}{\rho} \cdot 10^{-3}$, *кг·см/г*	$\frac{p_2}{\rho^2} \cdot 10^{-3}$, *кг·см/г*	E, *кал/г*	$\int_{0,8}^{\rho} \frac{p_y}{\rho^2} d\rho$, *кал/г*	γ
0,8		0				0,99
0,9	42,5	4,3	46,8	1470	5	0,93
1,0	40,2	11,6	51,8	1500	23	0,87
1,1	37,5	19,5	57,0	1530	59	0,81
1,2	34,6	27,8	62,4	1560	106	0,76
1,3	31,6	36,6	68,2	1590	166	0,71
1,4	28,6	45,6	74,2	1610	237	0,66
1,5	25,5	54,8	80,3	1650	249	0,62
1,6	22,6	64,2	86,8	1690	408	0,58
1,7	19,8	73,8	93,6	1720	507	0,54
1,8	17,0	83,5	100,5	1760	613	0,50
1,9	14,5	93,2	107,7	1790	725	0,46
2,0	12,1	103	115,1	1830	847	0,43
2,1	10,0	113	123	1870	966	0,40
2,2	8,0	123	131	1900	1100	0,37

$E_0 = (380 \pm 30)$ *кал/г*

Обсуждение результатов

Из результатов вычислений видно (табл. 2), что тепловое давление $p_т$ и «упругое» давление p_y равны при $\rho \sim 1{,}3$ *г/см*³ ($p_т = \gamma\rho \sim p_y$).

$p_т \gg p_y$ при $\rho \cong 0{,}9$ *г/см*³;

$p_т \ll p_y$ при $\rho \cong 2{,}0$ *г/см*³.

Отсюда можно сделать заключение, что модель твердого тела при описании уравнения состояния продуктов детонации гексогена можно применять при $\rho \sim 2$ *г/см*^{3}, тогда как в области $\rho \sim 1$, напротив, продукты детонации гексогена с бо́льшим основанием можно рассматривать как газ. В частности, теплоемкость продуктов детонации гексогена при $\rho \sim 1$ можно вычислять по формулам статистической физики для идеальных газов с учетом внутримолекулярных колебаний. В этом случае нетрудно вычислить температуру T на фронте детонационной волны из условия

$$E - \int_{0,8}^{\rho} \frac{p_2}{\rho^2} d\rho = \int_0^T C_v dT.$$

Приводим вычисленные таким образом температуры для пяти значений ρ в интервале 0,9—1,3 *г/см*^{3}:

ρ	$E - \int \frac{p}{\rho^2} d\rho$	T, °K	ρ	$E - \int \frac{p}{\rho^2} d\rho$	T, °K
0,9	1470	4500	1,2	1460	~4500
1,0	1470	4500	1,3	1420	~4500
1,1	1470	4500			

Заметим, что если при $\rho \sim 2$ *г/см*^{3} зависимость $p_2 = p_2(\rho)$ хорошо аппроксимируется формулой $p_2 = A\rho^n$, то то же самое будет иметь место и для p_y (поскольку $p_y \cong p_2$ при $\rho \sim 2$ *г/см*^{3}).

При малых ρ ($\rho \ll 1$ *г/см*^{3}) представляется естественным связать полученное уравнение состояния с уравнением реальных газов. Последнее можно было бы взять в форме $p = \rho B_2(\rho) T$, где приближенно $B_2(\rho)$ можно было бы представить, например, в виде $B_2(\rho) = \frac{R/M}{v - b}$ (уравнение состояния идеального газа с коволюмом). Однако это можно сделать, не внося большого произвола, лишь при тех плотностях, для которых $d\gamma(\rho)/d\rho > 0$. Поскольку в области имеющихся экспериментальных данных $d\gamma(\rho)/d\rho < 0$ *, представляли бы большой интерес экспериментальные данные о D и u при очень малых плотностях зарядов, например при $\rho_1 \sim 0{,}1$ *г/см*^{3}, если не для гексогена, то хотя бы для какого-либо другого вещества с близким составом продуктов детонации, для которого легче получить столь малые начальные плотности.

В заключение следует отметить, что условие Жуге в работе было использовано только для вычисления скорости звука. Поэтому очевидно, что описанная методика нахождения уравнения состояния может быть применима не только к продуктам детонации, но и к другим веществам, например к металлам, при условии, если наряду с зависимостью давления от плотности на ударной волне имеются еще и данные о скорости звука.

Выводы

На основе экспериментальных данных о зависимости массовой скорости, скорости детонации и теплоты реакции от плотности заряжения определено уравнение состояния продуктов детонации конденсированных в. в. в предположении, что давление и энергия являются линейными функциями

* Этот результат при $\rho \sim 1$ представляется мало естественным. Возможно, поведение $\gamma(\rho)$ при $\rho \sim 1$ не было бы таким, если пользоваться в области $0{,}6 < \rho_1 < 1{,}2$ не экстраполированной линейной зависимостью D от u, а точной, но для этого нужны дополнительные экспериментальные данные.

температуры. Найдены тепловая и упругая части давления. Количественные результаты получены для гексогена. Определена температура при плотностях $0{,}9 \leqslant \rho \leqslant 1{,}3$ *г/см*^{3}.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
27.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, А. С. Компанеец, Теория детонации, Гостехиздат, 1955.
2. Р. Коул, Подводные взрывы, ИЛ, 1950.
3. C. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics. 33-ed edition.
4. А. Н. Дремин и П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, **128**, 989, 1959.
5. Ю. Лебедев, Докл. АН СССР, **114**, 819, 1957.

EQUATION OF STATE OF THE PRODUCTS OF HEXOGEN DETONATION

N. M. Kuznetsov (Moscow)

Summary

Based on experimental dependence of the mass velocity, detonation rate and heat of reaction upon the charging density an equation of state has been derived for the detonation products of condensed explosives, assuming the pressure and energy to be linear functions of the temperature. Quantitative results have been obtained for hexogen. The temperature has been determined for densities:

$$0{\cdot}9 \leqslant \rho \leqslant 1.3 \ g/cm^3.$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

V. О ПОСТОЯНСТВЕ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян и В. Т. Ильин

При исследовании кинетики процессов, протекающих с вырожденным разветвлением, одним из авторов [1] было показано, что скорость реакции в начальной стадии возрастает по закону $e^{-\varphi t}$, а затем, по мере расходования исходных веществ, проходит через максимум и в конце концов падает до нуля. Было установлено, что в зависимости от соотношения констант скоростей элементарных реакций, приводящих к образованию и расходованию стабильного промежуточного продукта, ответственного за вырожденное разветвление, максимум скорости реакции может наступать при 50% превращения исходного углеводорода или положение его может быть сколь угодно смещено к началу координат, т. е. к малым степеням выгорания. Таким образом, протекает газофазное окисление большинства углеводородов (метана [2], пропана [3] и других).

Н. Н. Семеновым [4] было показано, что при квадратичном разветвлении максимум скорости может быть сдвинут правее 50% превращения, как это наблюдалось, например, при окислении этана.

Однако при окислении углеводородов часто наблюдаются значительные отклонения от этих простых законов. Известно, что окисление таких углеводородов, как пропан [6], изобутан [7], не идет до конца, причем, как правило, остановка реакции наступает при 50% превращения. Это явление многократно обсуждалось, и было предложено несколько кинетических схем, объясняющих явление остановки окислительных превращений [8—10].

Весьма часто наблюдается и обратное явление длительного поддержания постоянства скорости реакции, которая начинает заметно уменьшаться лишь при очень высоких степенях выгорания. Подобное явление длительного сохранения постоянства скорости по ходу реакции особенно характерно для окисления олефинов [11, 12]. Оно наблюдалось Амиелем [13] и Хиншельвудом [14] при окислении бензола, Томсоном [15], Стиси и Плюисом [16] при окислении этилена, Кистяковским и Спенсом [17] при окислении ацетилена. При окислении метана подобное явление неоднократно наблюдалось в работах Бона и Гарднера [18], Хиншельвуда [19], Норриша [20], Ваннее [21] и наших [2, 22, 23]. Нами было показано [2], что длительное практическое постоянство скорости реакции во времени может быть объяснено быстрым установлением стационарной концентрации стабильного промежуточного продукта, ответственного за вырожденное разветвление цепей при малых степенях выгорания. Постоянство скорости наблюдается до тех пор, пока не начинает сказываться выгорание исходных веществ. Именно таким образом мы истолковывали [22] постоянство скорости расходования метана при его окислении. Однако в этом случае постоянство скорости реакции не должно наблюдаться при учете выгорания, т. е. на кривых, построенных в координатах скорость — выгорание, не должно быть участка, параллельного оси абсцисс. Однако на опыте в очень многих случаях, в том числе

и при окислении метана, постоянство скорости соблюдается до очень больших глубин реакции, что не может быть удовлетворительно объяснено в рамках представлений о быстром наступлении стационарности разветвляющего продукта.

Настоящая работа посвящена подробному изучению явления постоянства скорости реакции окисления метана.

Экспериментальная часть

Методика проведения опытов и анализа продуктов реакции ничем не отличалась от описанной в предыдущих работах [2,23]. Все опыты проводились в кварцевом сосуде, обработанном плавиковой кислотой и идущей реакцией. Температура опытов варьировалась от 423 до 513°, исходное давление смеси P_0 —от 117 до 375 *мм* рт. ст., а соотношение между компонентами реагирующей смеси $CH_4 : O_2$ менялось от 0,5 до 2. Скорость реакции в большинстве случаев определялась дифференцированием кинетических кривых расходования метана и кислорода, приведенных в предыдущих работах [23, 24].

В специальных опытах при 491,5° и $P_0 = 235$ *мм* рт. ст. со стехиометрической метан-кислородной смесью анализы на содержание CH_4 и O_2 проводились каждые 30 сек. при общей продолжительности реакции 30 мин. В этом случае дифференцирование было проведено по экспериментальным точкам, а не по интегральной кривой. Исследовалась зависимость скорости расходования метана и кислорода от времени и степени выгорания исходного углеводорода ($\eta_{CH_4} = (CH_4)/(CH_4)_0$) и кислорода ($\eta_{O_2} = (O_2)/(O_2)_0$) при широком изменении условий опыта.

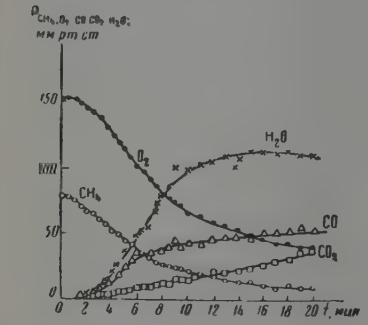


Рис. 1

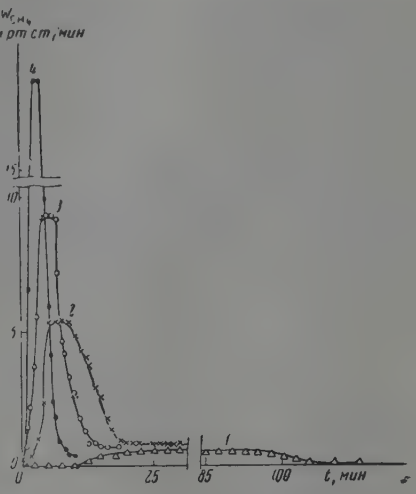


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые расходования *1* — CH_4 и *2* — O_2 и накопления *3*— CO; *4* — CO_2 и *5* — H_2O при окислении метана. Смесь $CH_4 : 2O_2$, $P_0 = 235$ *мм* рт. ст., $T = 491{,}5°$

Рис. 2. Изменение скорости расходования метана w_{CH_4} во времени при различных температурах опыта; $P_0 = 235$ *мм* рт. ст., $CH_4 : O_2 = 1 : 2$; *1*—423°; *2*—472°; *3*—491,5°; *4*—513°

Результаты. На рис. 1 представлены кинетические кривые расходования метана и кислорода и накопления продуктов реакции при 491,5° и $P_0 = 235$ *мм* рт. ст. стехиометрической смеси.

Рис. 2 (кривые *1*—*4*) характеризует изменение скорости расходования метана w_{CH_4} во времени при 423; 472; 491,5 и 513°, соответственно, и начальном давлении $P_0 = 235$ *мм* рт. ст. стехиометрической смеси. Зависимость скорости реакции от степени выгорания исходного углеводорода η_{CH_4} для этой серии опытов видна из рис. 3 (верхние кривые *1*—*4*). На

том же рисунке внизу приведены кривые, характеризующие зависимость концентрации формальдегида от степени выгорания.

Рассматривая рис. 2, легко видеть, что при низкой температуре (кривая *1*) скорость реакции медленно нарастает во времени до максимального значения $(w_{CH_4})_{макс} = 0{,}67$ *мм* рт. ст./мин. = 0,011 *мм* рт. ст./сек. Максимальная скорость $(w_{CH_4})_{макс}$ длительно сохраняет практическое постоянство (в течение 55 мин.), а затем наблюдается медленное падение скорости, которая через 2 часа после вплеска смеси в сосуд становится неизмеримо малой. С ростом температуры скорость расходования метана очень резко возрастает, а время достижения ею максимального значения сильно сокращается. Одновременно сильно сокращается и участок кривой, отвечающий постоянству скорости, которая при 513° сохраняется неизменной в течение одной минуты.

Однако, рассматривая поведение скорости расходования метана с изменением глубины реакции η_{CH_4} (рис. 3), легко видеть, что соответствующие кривые при всех изученных температурах идентичны. Отчетливо видно, что мак-

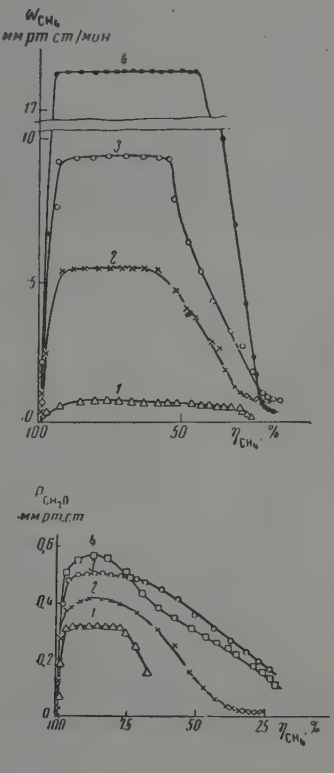


Рис. 3

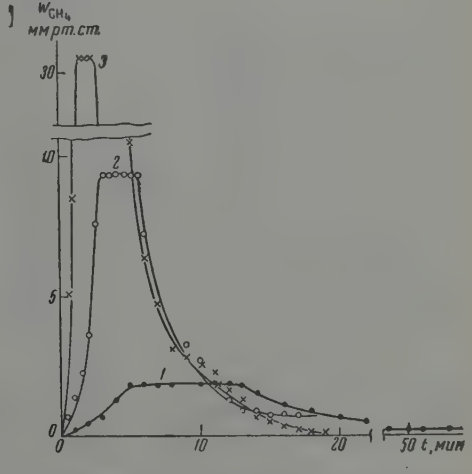


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости расходования метана и концентрации формальдегида от степени выгорания η_{CH_4} при различных температурах; $P_0 = 235$ *мм* рт. ст., CH_4: $: O_2 = 1 : 2$; *1*—423°; *2*—472°; *3*—491,5°; *4*—513°

Рис 4. Изменение скорости расходования метана w_{CH_4} от времени при различных давлениях стехиометрической смеси и 491,5°: *1* — $P_0 = 117$; *2* — $P_0 = 235$; *3* — $P_0 = 375$ *мм* рт. ст.

симальная скорость расходования углеводорода достигается при превращениях его порядка 5—10% и сохраняет свое постоянство до 50—60% превращения, т. е. до того момента, пока концентрация исходных веществ не упадет вдвое или более. Начиная с того момента, когда в смеси остается 40—50% не прореагировавшего метана, скорость реакции падает по закону, близкому к мономолекулярному.

На рис. 4 представлена зависимость изменения скорости расходования метана во времени при 491,5° и начальных давлениях стехиометри-

ческой смеси P_0=117 (1), 235 (2) и 375 *мм* рт. ст. Соответствующие кривые для w_{CH_4} и концентрации CH_2O в функции выгорания представлены на рис. 5.

Рис. 6 характеризует временно́й ход скорости реакции при 491,5° и исходном давлении P_0= 235 *мм* рт. ст. для смесей $CH_4 : 2O_2$, $CH_4 : O_2$ и $2CH_4 : O_2$.

На рис. 7 представлены те же кривые в координатах w— η (верхние кривые) и изменение концентрации формальдегида в ходе реакции (нижние кривые).

Из рассмотрения рис. 1—7 следует, что при окислении метана явно имеет место явление сохранения постоянства скорости окисления исходного углеводорода в ходе процесса. Данный эффект наиболее четко заметен на кривых изменения скорости в зависимости от выгорания.

Сравнение рис. 3, 5 и 7 позволяет сделать некоторые заключения о зависимости этого эффекта от условий опыта. С ростом температуры, например, прямолинейный участок на кривых расширяется,

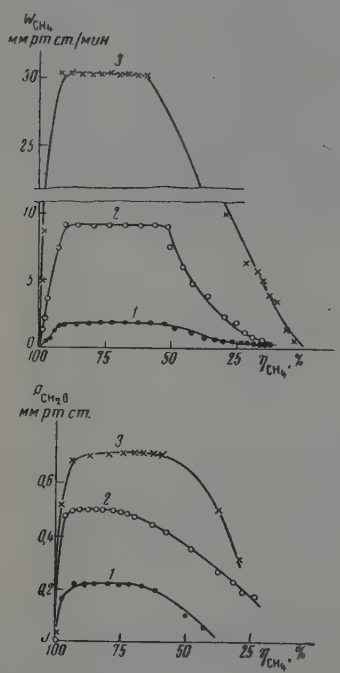


Рис. 5

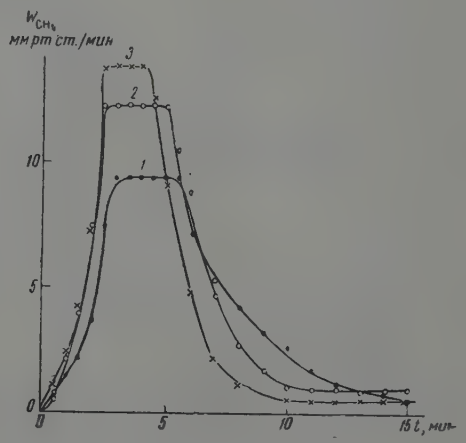


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость скорости расходования метана w_{CH_4} и концентрации формальдегида (CH_2O) от выгорания при различных давлениях стехиометрической метан-кислородной смеси и 491,5°: *1* — P_0 = 117; *2* — P_0 = 235 и *3* — P_0 = 375 *мм* рт. ст.

Рис. 6. Изменение скорости расходования метана во времени при окислении его кислородом в смесях различного состава при 491,5° и P_0 = 235 *мм* рт. ст.: *1* — $CH_4 : 2O_2$; *2* — $CH_4 : O_2$; *3* — $2CH_4 : O_2$

причем левая его граница остается на месте (при 90—95% начального количества метана), а правая сдвигается в сторону больших выгораний. Следовательно, реакция идет с постоянной скоростью при высокой температуре до бо́льших глубин превращения, чем при низкой.

С увеличением начального давления реагирующей смеси участок постоянной скорости укорачивается, причем правая граница его остается неизменной (около 50% превращения), а левая движется вправо, т. е. в сторону больших выгораний. Таким образом, при высоких давлениях максимальная скорость расходования метана наступает на более поздних стадиях реакции, чем при низких. Обогащение смеси суживает

участок постоянства скорости, причем правая и левая границы его сдвигаются в сторону меньших выгораний, следовательно, в богатых смесях максимальная скорость достигается при меньших степенях превращения, но и падение ее начинается при меньших глубинах реакции, чем в случае бедных смесей. Наиболее продолжительно постоянная скорость реакции сохраняется в стехиометрической смеси, самой бедной из изученных нами.

На рис. 8 представлены для иллюстрации некоторые характерные кривые изменения скорости расходования кисло-

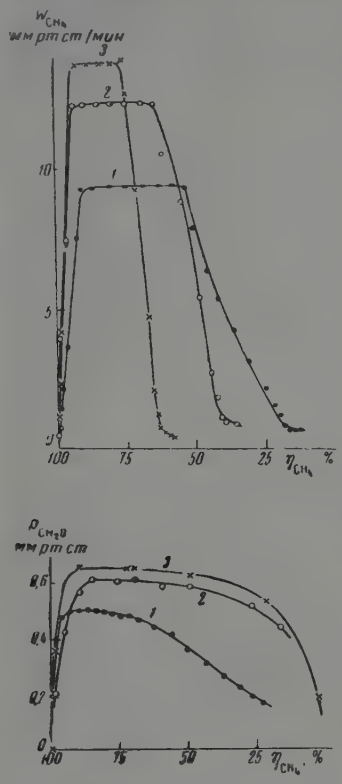


Рис. 7.

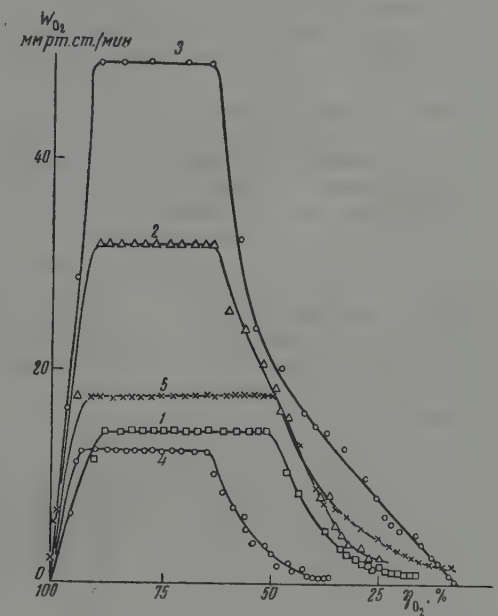


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость скорости расходования метана и концентрации CH_2O от выгорания для смесей различного состава при 491,5° и $P_0 = 235$ *мм* рт. ст.: *1* — $CH_4 : 2O_2$; *2* — $CH_4 : O_2$; *3* — $2CH_4 : O_2$

Рис. 8. Зависимость скорости расходования кислорода от выгорания при различных условиях опыта: *1* — $CH_4 + 2O_2$, 491,5°, $P_0 = 235$ *мм* рт. ст.; *2* — $CH_4 + 2O_2$, 513°, $P_0 = 235$ *мм* рт. ст.; *3* — $CH_4 + 2O_2$, 491,5°, $P_0 = 375$ *мм* рт. ст.; *4* — $CH_4 + O_2$, 491,5° $P_0 = 375$ *мм* рт. ст.; *5* — $CH_4 + O_2$, 491,5°, $P_0 = 235$ *мм* рт. ст.

рода в зависимости от глубины реакции, полученные в тех же условиях, что и соответствующие кривые для w_{CH_4}.

Видно, что метан и кислород ведут себя в ходе окисления аналогично.

Обсуждение результатов

При сравнении влияния глубины реакции на скорость расходования метана и концентрацию формальдегида легко видеть, что представления об установлении стационарной концентрации формальдегида недостаточны для объяснения наблюдаемого эффекта постоянства скорости с выгоранием, ибо последнее сохраняется и тогда, когда концентрация формальдегида заметно уменьшается.

Для объяснения наблюдаемого явления естественно было предположить, что имеет место дополнительный катализ окисления метана одним из продуктов реакции, образующимся после формальдегида. В этом случае наблюдаемая кривая скорости окисления метана в функции выгорания будет наложением скоростей двух, разделяющихся во времени, автокаталитических процессов, максимальные скорости которых совпадают, а нарастание скорости одного из них полностью компенсирует падение скорости другого, обусловленное выгоранием исходных веществ. Хотя столь точная компенсация весьма маловероятна, можно предложить принципиально несколько механизмов такого рода автокатализа. Теоретический анализ возможных случаев катализа будет дан в следующем сообщении. В настоящей работе мы ограничились лишь качественным рассмотрением причин изменения скорости реакции с выгоранием.

1. Катализ промежуточным продуктом, например перекисью водорода, образующейся в реакции наряду с формальдегидом. Однако в предыдущей работе [23] нами было показано, что перекись водорода оказывает на реакцию значительно меньшее ускоряющее действие, чем формальдегид, и не является ответственной за разветвление цепей окисления метана. Одновременность достижения максимальных концентраций формальдегида и перекиси водорода дает основание считать, что H_2O_2 не может быть ответственной за появление этого эффекта.

2. Катализ конечным продуктом, например образующейся в реакции водой. Однако экспериментально нами было установлено [23], что добавки к исходной смеси паров воды до 5% практически не влияют на величину максимальной скорости и лишь слабо сокращают период индукции при низких температурах. Такое кинетическое действие воды, слабое и проявляющееся лишь в начальной стадии реакции, не может быть причиной сохранения постоянства скорости реакции до больших глубин выгорания.

3. Основываясь на данном нами объяснении [23] ускоряющего действия воды в реакции окисления метана, можно представить иной вариант катализа конечным продуктом — через уменьшение скорости гетерогенного обрыва цепей благодаря адсорбции этого продукта (например воды) стенкой. Повышение концентрации активных частиц (или разветвляющего продукта) в объеме может привести к увеличению скорости реакции и скомпенсировать падение ее из-за выгорания. Однако во всех опытах концентрация разветвляющего продукта (формальдегида) резко падает с выгоранием. В лучшем случае концентрация его остается постоянной до больших глубин реакции. Однако сохранение стационарности формальдегида в этом случае не может привести к поддержанию постоянной (максимальной скорости). Последняя будет падать с выгоранием по линейному закону, т. е. пропорционально концентрации непрореагировавшего метана.

Кинетическое действие воды в реакции окисления метана, о котором упоминалось выше, также не может привести к увеличению концентрации активных центров при больших глубинах превращения, и это объяснение причин постоянства скорости следует отвергнуть.

4. Весьма вероятной причиной сохранения постоянства скорости по ходу реакции может быть образование при взаимодействии одного из радикалов цепи с продуктами реакции, например CO или H_2, более активного радикала, способного дать новое разветвление цепи или увеличение длины ее (по Ениколопяну [10]). В случае окисления метана это может происходить при посредстве таких элементарных актов:

$$CO + \dot{O}H \rightarrow CO_2 + \dot{H} \qquad (1)$$

или

$$H_2 + OH \rightarrow \dot{H}_2O + \dot{H}, \qquad (1')$$

а образовавшийся атом H будет реагировать с кислородом по реакции

$$\dot{H} + O_2 \rightarrow O\dot{H} + \dot{O}. \qquad (2)$$

Элементарный процесс (2) представляет собой реакцию разветвления, характерную для окисления водорода, абсолютное значение константы скорости которой хорошо известно [25]. Разветвление (2) в случае окисления метана не приводит к взрыву, благодаря тому, что оно ингибируется самим углеводородом (метаном), по-видимому, через взаимодействие с атомом водорода:

$$CH_4 + \dot{H} \rightarrow \dot{C}H_3 + H_2. \qquad (3)$$

Конкуренция элементарных актов простого продолжения цепей и развегвления (2) приводит к увеличению скорости реакции, достаточному для того, чтобы компенсировать падение ее за счет выгорания, но не переходящему во взрыв. Теоретически такое объяснение природы постоянства скорости в ходе окислительного превращения наиболее вероятно и будет подробно рассмотрено в следующей статье. Нами были предприняты специальные опыты, в которых исследовалось влияние CO и H_2 на кинетику окисления метана, изложение результатов которых будет дано также в одной из следующих публикаций.

Выводы

1. Скорость окисления метана по ходу реакции до больших (50—60%) глубин превращения остается постоянной. Постоянство наблюдается не только для скорости изменения давления, но и для расходования исходных метана и кислорода.

2. Интервал выгорания, в котором соблюдается постоянство скорости реакции, расширяется с ростом температуры, обеднением смеси и уменьшением исходного давления ее.

3. Дано качественное объяснение постоянства скорости в предположении о разветвляющем действии атомарного водорода, образующегося на поздних стадиях реакции благодаря взаимодействию CO или H_2 с радикалом гидроксила.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
31.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Ениколопян, Ж. физ. химии, 30, 769, 1956.
2. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян, Ж. физ. химии, 31, 851, 1957.
3. Н. Я. Черняк, В. Л. Антоновский, А. Ф. Ревзин и В. Я. Штерн, Ж. физ. химии, 28, 240, 1954.
4. Н. Н. Семенов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 6, 219, 1945.
5. Н. М. Чирков и С. Г. Энтелис, Кинетика цепных реакций окисления, Изд-во АН СССР, 1950, стр. 118.
6. В. Я. Штерн и С. С. Поляк, Цепные реакции окисления, Изд-во АН СССР, 1955.
7. J. J. Batten, H. J. Gardner a. M. J. Ridge, J. Chem. Soc., 9, 3029. 1955; M. J. Ridge. Trans. Faraday Soc., 52, 858, 1956.
8. Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1298, 1957.
9. Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 95, 603, 1954.
10. Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 112, 93, 1957.
11. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, 1934; Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах хим. кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, М., 1958.
12. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, Гостоптехиздат, 1949.
13. J. Amiel, Compt. rend., 196, 1122, 1933; Ann. chimie, 11, 7, 1937.

14. C. Hinshelwood a. R. Fort. Proc. Soc., A127, 218, 1930.
15. C. Hinshelwood a. Thompson, Proc. Roy. Soc., A125, 277, 1929.
16. E. Steacie a. M. Plewis, Proc. Roy. Soc., A146, 72, 1934.
17. R. Spence a. J. Kistiakowsky, J. Amer. Chem. Soc., 52, 4837, 1930.
18. W. Bone a. J. Gardner, Proc. Roy. Soc., A134, 578, 1932.
19. R. Fort a. C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A129, 284, 1930.
20. R. Norrish a. S. Foord, Proc. Roy. Soc., A157, 503, 1936.
21. M. Vanpeé a. F. Grard, Fuel, 34, 433, 1955; M. Vanpeé, 5-th Simposium on Combustion and Flames.
22. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян, 30, 798, 1956.
23. Л. В. Кармилова, А. Б. Налбандян и Н. С. Ениколопян, Ж. физ. химии, 35, 1046, 1961.
24. Н. С. Ениколопян, 7-th Simposium on Combustion and Flames, L., 875, 1958.
25. Л. В. Кармилова, А. Б. Налбандян и Н. Н. Семенов, Ж. физ. химии, 32, 1193, 1958.

KINETICS AND MECHANISM OF METHANE OXIDATION.

V. ON THE CONSTANT RATE OF THE OXIDATION REACTION

L. V. Karmilova, N. S. Enikolopyan, A. B. Nalbandyan and *V. T. Il'in*

(Moscow)

Summary

It has been found experimentally that the rate of oxidation of methane maintains a constant value during the course of reaction up to large extents of conversion (50—60%). This holds not only with respect to change in pressure but also to the consumption of the initial methane and oxygen. The range of burning out during which the rate of reaction is constant has been shown to increase with increase in temperature, impoverishment of the mixture and decrease in its initial pressure. A qualitative explanation of the constant rate has been proposed in terms of the branching effect of atomic hydrogen formed during the latter stages of the process by reaction between CO or H_2 with hydroxyl radicals.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

КИНЕТИКА ЦЕПНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

II. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ, ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СИСТЕМЫ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ

В. Ф. Цепалов

В [1] была рассмотрена кинетика сложного цепного процесса, содержащего произвольное число веществ и активных центров. Для стационарных условий, без учета диффузии активных центров и для достаточно длинных цепей в [1] получено выражение (10) для скорости расходования любого компонента в функции только концентраций реагирующих веществ и скорости инициирования. В настоящей работе общая теория, изложенная в [1], применена для рассмотрения цепных процессов в простейших двухкомпонентных системах. Исследование кинетики двухкомпонентных систем даст возможность количественно описать кинетику любой многокомпонентной системы. Действительно, если определить элементарные константы всех двухкомпонентных систем, которые можно составить из веществ многокомпонентной системы, то тем самым будут определены все элементарные константы многокомпонентной системы. Например, для трехкомпонентной системы, состоящей из трех веществ: A_1, A_2 и A_3, нужно исследовать три двухкомпонентные системы с веществами A_1 и A_2, A_1 и A_3 и A_2 и A_3.

Скорость реакции при линейном обрыве. Применяя формулы (10) и (12) из [1] ($c = c_s$), найдем скорости расходования каждого компонента и суммарную скорость. Определитель (7) из [1] для двухкомпонентной системы имеет вид:

$$\begin{vmatrix} k_{p11}A_1 - a_1 & k_{p12}A_1 \\ k_{p21}A_2 & k_{p22}A_2 - a_2 \end{vmatrix}. \qquad (1)$$

Полагая $k = 1$ и учитывая (4) из [1], найдем адъюнкты D_{ki} определителя (1):

$$D_{11} = k_{p22}A_2 - a_2 = -k_{p12}A_1,$$
$$D_{12} = -k_{p21}A_2. \qquad (2)$$

Предполагая, что обрыв происходит на одном веществе M_1, получим следующие выражения для скоростей расходования каждого из компонентов и суммарной скорости:

$$w_1 = -\frac{dA_1}{dt} = w_I \frac{r_1A_1^2 + A_1A_2}{\lambda_1A_1 + \lambda_2A_2}; \qquad (3)$$

$$w_2 = -\frac{dA_2}{dt} = w_I \frac{r_2A_2^2 + A_1A_2}{\lambda_1A_1 + \lambda_2A_2}; \qquad (4)$$

$$w = -\frac{d(A_1+A_2)}{dt} = w_I \frac{r_1A_1^2 + 2A_1A_2 + r_2A_2^2}{\lambda_1A_1 + \lambda_2A_2}, \qquad (5)$$

где

$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p21}}; \quad r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p12}}; \quad \lambda_1 = \frac{k_{s11}}{k_{p21}} M_1; \quad \lambda = \frac{k_{s12}}{k_{p12}} M_1.$$

Скорость реакции при квадратичном обрыве. Применяя формулы (10), (13) из [1] ($c = c_l$) и используя значения адъюнкт (2), находим:

$$w_1 = -\frac{dA_1}{dt} = w_I^{1/2} \frac{r_1 A_1^2 + A_1 A_2}{(\alpha_1 A_1^2 + 2\beta A_1 A_2 + \alpha_2 A_2^2)^{1/2}}; \tag{6}$$

$$w_2 = -\frac{dA_2}{dt} = w_I^{1/2} \frac{r_2 A_2^2 + A_1 A_2}{(\alpha_1 A_1^2 + 2\beta A_1 A_2 + \alpha_2 A_2^2)^{1/2}}; \tag{7}$$

$$w = -\frac{d(A_1 + A_2)}{dt} = w_I^{1/2} \frac{r_1 A_1^2 + 2A_1 A_2 + r_2 A_2^2}{(\alpha_1 A_1^2 + 2\beta A_1 A_2 + \alpha_2 A_2^2)^{1/2}}. \tag{8}$$

где

$$\alpha_1 = \frac{k_{t11}}{k_{p21}^2}; \quad \alpha_2 = \frac{k_{t22}}{k_{p12}^2}; \quad \beta = \frac{k_{t12}}{k_{p12} k_{p21}}$$

(r_1 и r_2 — те же, что при линейном обрыве).

Уравнения (6) — (8) известны из теории сополимеризации двухкомпонентных систем [2]. Они применимы также к реакциям соокисления углеводородов при большом давлении кислорода [3, 4].

В зависимости от химического состава реагирующих веществ некоторые реакции в стадии продолжения и обрыва цепи могут отсутствовать. Так, в двухкомпонентных системах могут отсутствовать реакции продолжения цепи с константами k_{p11} и k_{p22}. Это означает, что оба вещества не способны к независимому цепному превращению, а при совместном превращении их расход осуществляется только за счет «перекрестных» реакций продолжения цепи (с константами k_{p12} и k_{p21}). В этом случае, полагая $k_{p11} = 0$ и $K_{p22} = 0$, получим, например, при квадратичном обрыве

$$-\frac{dA_1}{dt} = -\frac{dA_2}{dt} = w_I^{1/2} \frac{A_1 A_2}{(\alpha_1 A_1^2 + 2\beta A_1 A_2 + \alpha_2 A_2^2)^{1/2}}. \tag{9}$$

Уравнение (9) справедливо для реакции окисления углеводорода при малом давлении кислорода [5, 6], в некоторых случаях сополимеризации [7] и других.

Интересен случай, когда A_1 и A_2 — две разные реакционные группы одного вещества. Поскольку концентрации этих групп равны, то каждая из скоростей (3) — (8) будет пропорциональна концентрации вещества, т. е. будет зависеть от концентрации вещества так же, как и в случае двух одинаковых реакционных групп или в случае одной реакционной группы. Однако коэффициенты из элементарных констант, входящие в каждую из скоростей (3) — (8), будут различны для одинаковых и разных реакционных групп. В частности, для одинаковых реакционных групп логарифмы этих коэффициентов от обратной температуры будут укладываться на прямую, а для разных реакционных групп будут отклонения от прямой. Поэтому, если в веществе имеются две реакционные группы, то, проводя реакцию и измеряя скорость инициирования при разных температурах, можно установить, являются ли эти группы одинаковыми или различными по своей реакционной способности.

Влияние «перекрестных» реакций на скорость химического превращения. В общем случае, со-

гласно схеме цепного процесса в [1], каждое вещество A_i способно к независимому цепному превращению (реакции с константой продолжения цепи k_{pii} и константами обрыва k_{sij} и k_{tii}). При совместном цепном превращении появляются дополнительные «перекрестные» реакции продолжения и обрыва цепи (константы k_{pij} и k_{tij}, $i \neq j$). Они могут появиться также и на стадии инициирования, например, при зарождении активных центров в реакции между двумя разными веществами. «Перекрестные» реакции осуществляют взаимную связь между отдельными простейшими цепными реакциями в цепном процессе. Именно благодаря этим реакциям скорость цепного превращения какого-либо из веществ в цепном процессе не равна скорости его индивидуального цепного превращения. В двухкомпонентной системе имеются две «перекрестные» реакции в стадии продолжения цепи (с константами k_{p12} и k_{p21}) и одна в стадии обрыва (константа k_{t12}).

С целью выяснения влияния «перекрестных» реакций на скорость химического превращения исследуем зависимость скорости цепного превращения какого-либо одного вещества и суммарной скорости от концентрации другого вещества. Найдем условия, при которых рост концентрации A_2 в смеси будет приводить к увеличению или уменьшению скоростей w_1 и w. Запишем полный дифференциал скорости w_1:

$$dw_1 = \frac{\partial w_1}{\partial A_1} dA_1 + \frac{\partial w_1}{\partial A_2} dA_2 . \qquad (10)$$

Компонент A_2, как следует из (10), будет ускорять реакцию, если при увеличении его концентрации выполняются условия:

$$dw_1 > 0, \qquad (11)$$

$$\left| \frac{\partial w_1}{\partial A_1} dA_1 \right| < \left| \frac{\partial w_1}{\partial A_2} dA_2 \right|. \qquad (12)$$

Условие (11) означает, что скорость w_1 вообще увеличивается, а условие (12) означает, что это увеличение происходит преимущественно за счет роста концентрации вещества A_2. В случае замедления реакции условие (12) сохраняется, а полный дифференцал скорости должен быть отрицательным:

$$dw_1 < 0. \qquad (13)$$

Условия (11), (12) и (13), (12) сохраняют силу и для скорости w. Нужно только вместо w_1 подставить выражение для скорости w. Для скорости w_2 можно провести аналогичные рассуждения и получить соответствующие условия увеличения и уменьшения скорости.

Влияние концентрации компонента A_2 на начальные скорости w_1 и w при линейном обрыве. Когда исследуют зависимость начальной скорости реакции от состава смеси, обычно скорость инициирования поддерживают постоянной (введением инициаторов или фотохимически), а состав смеси изменяют по закону $A_1 + A_2 = A_0$, где $A_0 = \text{const}$. Предположим, что к веществу A_1 добавляется A_2. В этом случае, как следует из (11), (12) при малых добавках A_2 и $dA_1 < 0$

$$\frac{dw_1}{dA_1} = \frac{\partial w_1}{\partial A_1} + \frac{\partial w_1}{\partial A_2} \frac{dA_2}{dA_1} < 0, \qquad (14)$$

$$\left| \frac{\partial w_1}{\partial A_1} \right| < \left| \frac{\partial w_1}{\partial A_2} \frac{dA_2}{dA_1} \right|. \qquad (15)$$

Из условий (14) и (15), подставляя значения частных производных скорости w_1 (3) в точке $A_2 = 0$ и $dA_2/dA_1 = -1$, можно получить одно условие:

$$\frac{1}{r_1} - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} > 1 \text{ (критерий ускорения)}. \qquad (16)$$

Таким образом, если выполняется неравенство (16), то добавки вещества A_2 к A_1 будут увеличивать скорость w_1.

Аналогично из (13) и (12) получается условие уменьшения скорости w_1 добавками A_2:

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} - \frac{1}{r_1} > 1 \text{ (критерий замедления)}. \tag{17}$$

Выражения (16) и (17) представляют собой критерии, в которые входят только кинетические константы.

После того как влияние добавок A_2 на скорость w_1 установлено, интересно выяснить дальнейшее поведение w_1 при увеличении концентрации A_2. Рост концентрации A_2 может привести в случае увеличения скорости к максимуму w_1, а в случае уменьшения — к минимуму. В точке экстремума полный дифференциал скорости равен нулю:

$$dw_1 = 0$$

или

$$\frac{dw_1}{dA_1} = \frac{\partial w_1}{\partial A_1} + \frac{\partial w_1}{\partial A_2}\frac{dA_2}{dA_1} = 0. \tag{18}$$

Откуда получаем:

$$\lambda_2\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2 + 2r_1\lambda_2\frac{A_2}{A_1} + (r_1\lambda_1 - \lambda_1 + r_1\lambda_2) = 0 \tag{19}$$

Решение уравнения (19) относительно A_2/A_1 дает величину отношения концентраций реагирующих веществ в точке экстремума. При этом нужно, конечно, выбирать положительные корни. (Если нет положительных корней, то экстремум отсутствует.)

Из уравнения (19) видно, что оно имеет только один положительный корень при $r_1\lambda_1 - \lambda_1 + r_1\lambda_2 < 0$, что соответствует критерию ускорения (16). Значит, при выполнении условия (16) w_1 может иметь максимум. При выполнении условия (17) минимум достигаться не может, потому что в этом случае уравнение (19) не имеет положительного корня.

Тем же способом находим критерии, характеризующие влияние добавок A_2 на w (5) вблизи $A_2 = 0$:

$$\frac{2}{r_1} - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} > 1 \text{ (критерий ускорения)}, \tag{20}$$

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} - \frac{2}{r_1} > 1 \text{ (критерий замедления)}. \tag{21}$$

Экстремумы находится из условия:

$$dw = 0$$

или

$$\frac{dw}{dA_1} = \frac{\partial w}{\partial A_1} + \frac{\partial w}{\partial A_2}\frac{dA_2}{dA_1} = 0. \tag{22}$$

Откуда получаем:

$$(r_2\lambda_1 - 2\lambda_2 + r_2\lambda_2)\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2 - 2(r_1\lambda_2 - r_2\lambda_1)\frac{A_2}{A_1} - (r_1\lambda_1 - 2\lambda_1 + r_1\lambda_2) = 0. \tag{23}$$

Предположим теперь, что добавляемое вещество сильно увеличивает или уменьшает скорости w_1 и w. Условием такого сильного влияния добавляемого вещества на скорость w_1 должно быть усиление неравенства (12), а следовательно и (15):

$$\left|\frac{\partial w_1}{\partial A_1}\right| < \left|\frac{\partial w_1}{\partial A_2}\frac{dA_2}{dA_1}\right|. \tag{24}$$

Точно так же для w:

$$\left|\frac{\partial w}{\partial A_1}\right| \leqslant \left|\frac{\partial w}{\partial A_2}\frac{dA_2}{dA_1}\right|. \tag{25}$$

В результате в критериях ускорения (16), (20) и замедления (17), (21) неравенства также усиливаются. Кроме того, если неравенства (24) и (25) выполняются в точках экстремумов, то величинами $\partial w_1/\partial A_1$ и $\partial w/\partial A_1$ в уравнениях (18) и (22) можно пренебречь. Тогда вместо (19) и (23) получим:

$$(\lambda_1 - r_1\lambda_2)\,A_1^2 = 0, \tag{26}$$

$$r_2\lambda_2\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2 + 2r_2\lambda_1\frac{A_2}{A_1} + (2\lambda_1 - r_1\lambda_2) = 0. \tag{27}$$

Уравнение (26) не имеет отличного от нуля решения, а уравнение (27) может иметь один положительный корень при

$$2\lambda_1 - r_1\lambda_2 < 0. \tag{28}$$

Таким образом, в случае сильного влияния добавляемого вещества экстремум может быть только у суммарной скорости w. При этом условие (28) совместимо с критерием замедления (21). Значит, если выполняется условие (21), то w может иметь минимум. При выполнении условия (20) максимум достигаться не может, потому что в этом случае уравнение (27) не имеет положительного корня.

Отметим, что условие (21) с усиленным неравенством равносильно неравенству (25) в точке $A_2 = 0$ (Так как критерии выведены для точки $A_2 = 0$.) Следовательно, при небольших добавках вещества A_2 выполнения усиленного неравенства в критерии замедления (21) достаточно, чтобы для нахождения минимума применить упрощенное уравнение (27).

Влияние концентрации компонентов A_2 на начальные скорости w_1 и w при квадратичном обрыве. Полагая, как и при линейном обрыве, $w_1 = \mathrm{const}$ и $A_1 = A_2 = A_3$ и используя условия (11), (12) и (13), (12), получаем критерии ускорения и замедления для скорости w_1 (6) вблизи $A_2 = 0$:

$$\frac{1}{r_1} - \frac{\beta}{\alpha_1} > 1 \text{ (критерий ускорения)}, \tag{29}$$

$$\frac{\beta}{\alpha_1} - \frac{1}{r_1} > 1 \text{ (критерий замедления)}. \tag{30}$$

Аналогично для суммарной скорости w (8) имеем:

$$\frac{2}{r_1} - \frac{\beta}{\alpha_1} > 1 \text{ (критерий ускорения)}, \tag{31}$$

$$\frac{\beta}{\alpha_1} - \frac{2}{r_1} > 1 \text{ (критерий замедления)}. \tag{32}$$

Положение экстремумов определяется для w_1 из уравнения

$$\alpha_2\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^3 + (2r_1\alpha_2 + \beta)\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2 + (r_1\alpha_2 - \beta + 3r_1\beta)\frac{A_2}{A_1} + (r_1\alpha_1 - \alpha_1 + r_1\beta) = 0, \tag{33}$$

а для w — из уравнения

$$(r_2\alpha_2 - 2\alpha_2 + r_2\beta)\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^3 - (2r_1\alpha_2 + 2\beta - r_2\alpha_1 - 3r_2\beta)\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2 +$$

$$+ (2r_2\alpha_1 + 2\beta - r_1\alpha_2 - 3r_1\beta)\frac{A_2}{A_1} - (r_1\alpha_1 - 2\alpha_1 + r_1\beta) = 0. \tag{34}$$

В случае сильного влияния добавляемого вещества на скорости w_1 и w вместо уравнений (33) и (34) можно пользоваться более простыми уравнениями: (35) и (36) соответственно:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{r_1\beta - \alpha_1}{\beta - r_1\alpha_2}, \tag{35}$$

$$r_2\alpha_2\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^3 + 3r_2\beta\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2 + (2r_2\alpha_1 + 2\beta - r_1\alpha_2)\frac{A_2}{A_1} - (r_1\beta - 2\alpha_1) = 0. \tag{36}$$

Если экстремумы достигаются при небольших добавках A_2, то условия (29) — (32) с усиленными неравенствами достаточны для нахождения экстремумов по упрощенным уравнениям (35) и (36).

В тех случаях, когда скорость инициирования w_I меняется с изменением состава смеси, то для нахождения критериев и уравнений положения экстремумов необходимо знать аналитическую зависимость скорости инициирования от концентраций веществ A_1 и A_2. Однако если эта зависимость неизвестна или очень сложная, то вместо скоростей реакций можно рассматривать отношения w_1/w_I, w/w_I при линейном обрыве и $w_1/w_I^{1/2}$, $w/w_I^{1/2}$ при квадратичном обрыве. Нетрудно видеть, что для этих отношений сохраняются те же критерии и уравнения положения экстремумов, что и для скоростей w_1 и w при $w_I = \text{const}$.

Для использования полученных соотношений необходимо знать константы скоростей элементарных реакций. Однако можно решать и обратную задачу, а именно, использовать эти соотношения для нахождения значений элементарных констант.

Факты существования экстремумов при совместном цепном превращении двух веществ в литературе известны. В реакциях сополимеризации наблюдались как максимумы, так и минимумы суммарной скорости [8]. В качестве примера рассмотрим совместное окисление кумола с тетралином (при большом давлении кислорода). Рассел [3], используя константы индивидуального окисления этих углеводородов, нашел «перекрестные» константы, исследуя кинетику соокисления. Как весьма интересный факт, он отмечает уменьшение суммарной скорости окисления при небольших добавках тетралина к кумолу, несмотря на то, что сам тетралин окисляется легче, чем кумол. При этом суммарная скорость проходит через минимум при концентрации кумола около 98%. Рассел определил «перекрестные» константы, не используя в расчетах факт существования минимума. Поэтому положение минимума, можно вычислить и сравнить его с положением минимума, который наблюдается экспериментально. При 90° Рассел получил следующие значения констант скоростей продолжения и обрыва в единицах *л/моль·сек* (A_1 — кумол, A_2 — тетралин):

$$k_{p11} = 1{,}3, \qquad k_{t11} = 4{,}2\cdot10^4,$$
$$k_{p12} = 3{,}2, \qquad k_{t12} = 6\cdot10^6,$$
$$k_{p21} = 30, \qquad k_{t22} = 2{,}4\cdot10^7,$$
$$k_{p22} = 51,$$

Откуда $r_1 = 4{,}34\cdot10^{-2}$; $r_2 = 1{,}59\cdot10$; $\alpha_1 = 4{,}67\cdot10$; $\alpha_2 = 2{,}34\cdot10^6$ $\beta = 6{,}25\cdot10^4$. Подставляя значения параметров в критерий замедления суммарной скорости (32), находим:

$$\frac{\beta}{\alpha_1} - \frac{2}{r_1} = 1{,}29\cdot10^3 \gg 1,$$

т. е. добавки тетралина весьма эффективно уменьшают суммарную скорость окисления. Кроме того, по данным Рассела минимум достигается при небольших добавках тетралина, следовательно, для нахождения положения минимума можно применить упрощенное уравнение (36). Решение его дает $A_2/A_1 = 0{,}023$, так что в точке минимума концентрация кумола составляет 97,7%. Это значение находится в хорошем согласии со значением 98%, которое получено в работе Рассела. Полагая в (6) $A_2 = 0$, а в (7) $A_1 = 0$, можно вычислить скорости индивидуального окисления кумола и тетралина. При этом оказывается, что тетралин окисляется в 1,6 раза быстрее, чем кумол. Минимальная же суммарная скорость в 4,3 раза меньше скорости индивидуального окисления кумола при концентрации его, равной суммарной концентрации в точке минимума. Следовательно, несмотря на то, что тетралин более реакционноспособен, чем кумол, добавки его к кумолу резко уменьшают суммарную скорость окисления. Качественно этот факт становится ясным, если рассмотреть величины приведенных выше

элементарных констант. При добавлении тетралина к кумолу перекисные радикалы кумола легко вступают в реакцию с тетралином, образуя перекисные тетралильные радикалы (константа k_{p21}). Эти радикалы быстрее реагируют с кумолом, чем даже кумильные перекисные радикалы, и можно было бы ожидать ускорения реакции. Однако за счет того, что константы обрыва k_{t12} и k_{t22} много больше константы k_{t11}, суммарная стационарная концентрация перекисных радикалов в системе резко снижается. В результате скорость окисления кумола уменьшается. Вклад же скорости окисления тетралина в суммарную скорость незначителен, поскольку мала его концентрация. По мере увеличения концентрации тетралина этот вклад растет, и в пределе суммарная скорость стремится к скорости индивидуального окисления тетралина. На рис. 1 приведены график суммарной скорости, построенный по значениям элементарных констант, и соответствующие экспериментальные точки.

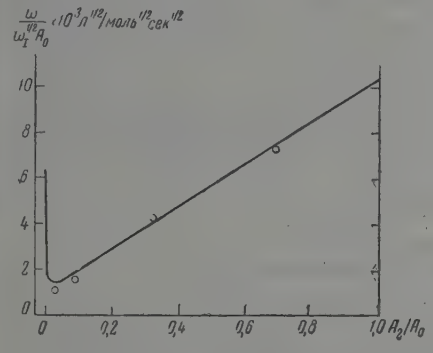


Рис. 1

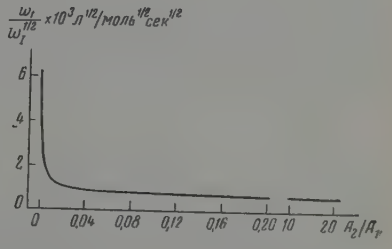


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость суммарной скорости окисления кумола с тетралином от концентрации тетралина, построенная по значениям элементарных констант. $A_0 = A_1 + A_2 = \text{const}$

Рис. 2. Зависимость удельной скорости окисления кумола от удельной концентрации тетралина

Скорость окисления кумола (w_1), как следует из решения уравнения (33), минимума не имеет, несмотря на резкое падение ее (см. критерий замедления (30)) от небольших добавок тетралина. Резкое падение скорости окисления кумола, как и в случае суммарной скорости, наблюдается до 2% концентрации тетралина. При дальнейшем увеличении концентрации тетралина скорость w_1 медленно падает и стремится к нулю по мере того, как концентрация кумола стремится к нулю. Медленное падение скорости здесь, по-видимому, связано с уменьшением концентрации кумола. Чтобы убедиться в этом, нужно исключить влияние изменения концентрации кумола на скорость его окисления, что можно сделать, если рассматривать не скорость w_1, а удельную скорость $\omega_1 = w_1/A_1$ (если скорость инициирования w_1 меняется с изменением состава смеси, то следует рассматривать величину $\omega/w_I^{1/2}$ при квадратичном обрыве и ω/w_I при линейном обрыве):

$$\omega_1 = w_I^{1/2}\frac{r_1A_1 + A_2}{\left(\alpha_1A_1^2 + 2\beta A_1A_2 + \alpha_2A_2^2\right)^{1/2}}$$

или

$$\omega_1 = w_I^{1/2}\frac{r_1 + \frac{A^2}{A_1}}{\left(\alpha_1 + 2\beta\left(\frac{A_2}{A_1}\right) + \alpha_2\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2\right)^{1/2}}$$

Приравнивая нулю производную $d\omega_1/d(A_2/A_1)$, находим уравнение положения экстремума удельной скорости ω_1:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{r_1\beta - \alpha_1}{\beta - r_1\alpha_2} \qquad (38)$$

Соотношение (38) совпадает с (35), которое получено в пренебрежении производной $\partial w_1/\partial A_1$, т. е. влиянием концентрации веществ A_1 на скорость w_1. Отсюда следует,

что удельная скорость ω_1 (37) действительно не зависит от изменения концентрации вещества A_1.

На рис. 2 приведен график удельной скорости окисления кумола от удельной концентрации тетралина. Как видно из рисунка, удельная скорость, начиная с концентраций тетралина порядка 10% и выше, практически остается неизменной. Это значит, что в случае скорости w_1 медленное падение ее до нуля, как и предполагалось, связано с уменьшением концентрации кумола. Из рис. 2, кроме того, видно, что удельная скорость, как и скорость w_1, минимума не имеет. В этом также нетрудно убедиться, подставляя значения параметров в уравнение (38).

С точки зрения выяснения роли «перекрестных» реакций величина ω_1 представляет больший интерес, нежели скорость w_1, потому что зависимость ω_1 от A_2/A_1 определяется только изменением роли отдельных «перекрестных» реакций с изменением состава. При этом значительно упрощаются математические выкладки. Так, например, чтобы получить критерии ускорения и замедления для удельной скорости ω_1 достаточно найти значение производной $d\omega_1/d(A_2/A_1)$ в точке $A_2/A_1 = 0$. Если это значение положительно, то добавки вещества A_2 к A_1 будут увеличивать скорость ω_1, если отрицательно, то будут уменьшать скорость ω_1. В случае квадратичного обрыва для ω_1 получаются следующие критерии:

$$\frac{1}{r_1} - \frac{\beta}{\alpha_1} > 0 \quad \text{(критерий ускорения)}, \tag{39}$$

$$\frac{\beta}{\alpha_1} - \frac{1}{r_1} > 0 \quad \text{(критерий замедления)}, \tag{40}$$

Критерии (39) и (40) отличаются от соответствующих критериев (29) и (30) для скорости w_1 отсутствием единиц в правых частях неравенств. Это отличие обусловлено тем, что при выводе критериев (29) и (30) нужно было учитывать влияние концентрации вещества A_1 на скорость w_1, в то время как удельная скорость ω_1 от концентрации вещества A_1 не зависит. Если же пренебречь этим влиянием, т. е. производной $\partial w_1/\partial A_1$ в (14) и (15), то для скорости w_1 получатся критерии, совпадающие с (39) и (40).

Аналогично можно рассмотреть величину $\omega_1 = w_1/A_1$ в зависимости от A_2/A_1 при линейном обрыве, а также $\omega = w/A_1$ от A_2/A_1 при линейном и квадратичном обрыве. Во всех случаях получаются критерии, совпадающие с выведенными выше, если в правых частях неравенств единицы заменить нулями. Положения экстремумов будут определяться из упрощенных уравнений, т. е. из (27) для ω при линейном обрыве, при этом, согласно (28), ω может иметь только минимум, и из (35) и (36) для ω_1 и ω — при квадратичном обрыве. Удельная скорость ω_1 при линейном обрыве экстремума не имеет, так как уравнение (26) не имеет отличного от нуля корня. Условие экстремума для суммарной удельной скорости при квадратичном обрыве было выведено в работе [9]. В этой работе показано также, как применить это условие для получения «перекрестной» константы обрыва. Там же приводится пример существования минимума удельной скорости ω для случая, когда суммарная скорость w через минимум не проходит. На практике можно применять как условия экстремумов для w_1 и w, так и для ω_1 и ω. В тех случаях, когда экстремум не наблюдается для w_1 и w, может оказаться, что он существует для ω_1 и ω.

В отсутствие «перекрестных» реакций при добавлении одного вещества к другому скорость w_1 меняется только за счет эффекта разбавления. Но поскольку удельная скорость ω_1 не зависит от эффекта разбавления (в общем случае— от изменения концентрации вещества A_1), то в отсутствие «перекрестных» реакций удельная скорость остается величиной постоянной при изменении состава смеси. Поэтому постоянство удельной скорости ω_1 может служить критерием нейтральности добавляемого вещества A_2 по отношению к веществу A_1. Если вещество A_2 к тому же вообще не расходуется, и на нем не происходит линейный обрыв актив-

ных центров, то оно является нейтральным растворителем (при условии, что добавляемое вещество не влияет на величины элементарных констант). Если же удельная скорость ω_1 изменяет свою величину при добавлении вещества A_2, то это значит, что появляются «перекрестные» реакции, нарушающие независимое цепное превращение вещества A_1. Влияние вещества A_2 будет тем сильнее, чем значительнее отклоняется от нуля производная $d\omega_1/d(A_2/A_1)$, т. е. тем сильнее, чем лучше выполняются критерии ускорения и замедления удельной скорости ω_1. Благодаря независимости критериев ускорения и замедления удельной скорости ω_1 от изменения концентрации вещества A_1, добавляемые вещества можно строго классифицировать на промоторы цепной реакции (при выполнении критериев ускорения) и на замедлители* (при выполнении критериев замедления).

Выводы

1. Из общего решения задачи о совместном цепном превращении в многокомпонентной системе [1] получены, как частный случай, уравнения скоростей расходования каждого вещества и уравнение суммарной скорости в двухкомпонентных системах с чисто линейным и чисто квадратичным обрывами.

2. Для двухкомпонентных систем с чисто линейным и чисто квадратичным обрывами выведены критерии (16), (17), (20), (21) — линейный обрыв, (29) — (32) — квадратичный обрыв, позволяющие предсказать характер влияния добавок одного вещества на скорость цепного превращения другого и на суммарную скорость реакции.

3. Получены уравнения положения экстремумов скоростей расходования каждого вещества [(19), (33)] и суммарной скорости [(23), (34)], которые могут появиться при изменении состава смеси.

4. С целью выяснения роли «перекрестных» реакций в кинетике совместного цепного превращения предложено использовать удельные скорости реакций, которые дают возможность исключить из рассмотрения эффект разбавления.

5. Получены критерии удельных скоростей, позволяющие классифицировать добавляемые вещества на промоторы и замедлители цепных реакций.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
5.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Цепалов, Ж. физ. химии, **35**, 1086, 1961.
2. H. W. Melville, B. Noble, W. F. Watson, J. Polymer Sci., **2**, 229, 1947.
3. G. Russel, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 4583, 1955.
4. T. A. Ingles, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., **A 218**, 163, 1953.
5. G. M. Burnett, L. D. Loan, Trans Faraday Soc., **51**, 214, 1955.
6. L. Bateman, Quart. Rev., London Chem. Soc., **8**, 147, 1954.
7. Т. Алфей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. иностр. лит., М., 1953, стр. 130
8. А. Д. Абкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, 1955, стр. 338
9. S. R. Palit, Trans Faraday Soc., **51**, 1129, 1955.

---

* В отличие от ингибиторов, действие которых сводится к дополнительному линейному обрыву. При этом образующиеся из ингибиторов неактивные центры в дальнейшем могут рекомбинировать либо между собой, либо с активными центрами. В результате коэффициент ингибирования одной молекулой ингибитора или, точнее, одной ингибирующей группой молекулы ингибитора лежит между 1 и 2.

CHAIN REACTION KINETICS OF MULTICOMPONENT SYSTEMS

1. TWO COMPONENT SYSTEMS. EFFECT OF COMPOSITION OF THE SYSTEM ON THE REACTION KINETICS

V. F. Tsepalov (Moscow)

Summary

Equations for the rates of consumption of the individual substances and an equation for the over-all rate in two component systems with purely linear and purely square chain breaking have been obtained as particular case of the general solution for concurrent chain reaction in a multicomponent system [1]. Equations (16), (17), (20) and (21) for linear termination and (29) — (32) for square termination for a two component system with purely linear and purely square chain breaking allow the nature of the effect of adding one substance on the rate of the chain reaction of the other and on the over-all reaction rate to be predicted. Equations have been derived for the extremums of the consumption rates of each substance (19), (33) and of the over-all rate (23), (34), which may appear during changes in composition of the mixture. The use of the specific reaction rate concept, permitting elimination of the dilution effect from the treatment, has been proposed for elucidating the part played by «cross reactions» in the kinetics of concurrent reactions. Criteria for the specific rates have been obtained, permitting the addition agents to be classified as promoters and retarders of chain reactions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

К КИНЕТИКЕ ПРИЛИПАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ К ПУЗЫРЬКАМ ПРИ ФЛОТАЦИИ

V. ДВИЖЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПУЗЫРЬКА ПРИ СИЛЬНОЙ ЕЕ ЗАТОРМОЖЕННОСТИ РАСТВОРИМЫМ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВОМ. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ ПУЗЫРЬКА

С. С. Дукин и Б. В. Дерягин

При помощи растворимых поверхностноактивных веществ полностью затормозить движение поверхности раздела невозможно, так как заторможенность поверхности обеспечивается изменением адсорбции вдоль поверхности, между тем как на полностью заторможенной поверхности адсорбция принимает постоянное значение, соответствующее равновесию с объемной концентрацией. Представляет интерес рассмотреть движение поверхности пузырька при его сильной заторможенности, когда скорость движения поверхности пузырька повсюду много меньше скорости пузырька как целого

$$v_\theta\,(a,\theta) \ll u_0\,. \tag{1}$$

В этом случае в качестве первого приближения удобно принять граничное условие

$$v_\theta\,(a,\theta) = 0, \tag{2}$$

что позволит рассчитать вязкие напряжения и в конечном итоге распределение скоростей поверхности $v_\theta(a_1\,\theta)$.

Граничное условие (2) тождественно с граничным условием для поверхности жесткой сферы. Распределение скоростей в пограничном слое жесткой сферы изучено. Нам не потребуется его явный вид, так что ограничимся введением обозначения $u(r,\ \theta)$ для распределения скоростей в пограничном слое. Зная распределение скоростей в пограничном слое, нетрудно рассчитать вязкие напряжения, действующие на поверхности сферы, и уравновешивающий их градиент поверхностного натяжения

$$\frac{1}{a}\,\frac{\partial\sigma}{\partial\theta} = \eta\,\frac{\partial u}{\partial r}\,(a,\theta); \tag{3}$$

отсюда, в предположении адсорбционного равновесия, следует

$$\frac{\partial c}{\partial\theta}\,(a\theta) = a\eta\,\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)^{-1}\frac{\partial u}{\partial r}\,(a,\theta). \tag{4}$$

Интегрируя (4), получим распределение концентрации у поверхности пузырька с точностью до неизвестной постоянной C_1:

$$c\,(a,\theta) = a\eta\,\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)^{-1}\int_0^\theta \frac{\partial u}{\partial r}\,(a,\theta)\,d\theta + C_1. \tag{5}$$

Можно рассмотреть уравнение диффузии в пограничном диффузионном слое

$$D\,\frac{\partial^2 c(r,\theta)}{\partial r^2} + u_r\,\frac{\partial c}{\partial r} + \frac{u\theta}{r}\,\frac{\partial c}{\partial\theta} = 0 \tag{6}$$

совместно с граничным условием (5) и граничным условием на внешней границе диффузионного пограничного слоя:

$$c(\delta', \theta) = c_0 , \tag{7}$$

где $\delta'(\theta)$ — толщина диффузионного пограничного слоя. Определив $c(r, \theta)$, можно затем получить уравнение для отыскания дивергенции поверхностной скорости. Для этого используем то очевидное обстоятельство, что на сильно заторможенной поверхности адсорбция близка к равновесному значению Γ_0:

$$\mathrm{div}_S [\Gamma(\theta) v_\theta(a, \theta)] \simeq \Gamma_0 \mathrm{div}_S v_\theta(a, \theta) \simeq D \frac{dc}{dr}(a, \theta). \tag{8}$$

Интегрируя уравнение (8) слева и справа по θ, найдем распределение скоростей на поверхности $v(a, \theta)$.

Строгая реализация намеченного выше пути решения сопряжена с очень громоздкими вычислениями. Ниже используем вышеприведенные формулы для оценок. Радиальную составляющую градиента концентрации в (8) по порядку величины можно представить в виде $\Delta c/\delta$; где $\Delta c(\theta)$ — локальный перепад в диффузионном пограничном слое, δ'— его толщина, слабую зависимость которой от угла θ не будем учитывать:

$$\delta' \sim a/\mathrm{Pe}^{1/2}, \quad \mathrm{Pe} = \frac{2au_0}{D}. \tag{9}$$

Уравнение (8) можно теперь записать следующим образом:

$$\mathrm{div}_S v(a, \theta) \simeq \frac{D\Delta c(\theta)}{\Gamma_0 \delta'} . \tag{8'}$$

С целью упрощения уравнения (4) заметим, что $\partial u/\partial r$ плавно изменяется в функции угла θ, сохраняя свой порядок величины вплоть до точки отрыва. По порядку величины $(\partial u/\partial r)$ можно представить в виде u_0/δ, где δ — толщина гидродинамического пограничного слоя, слабую зависимость которой от угла не будем учитывать, $\delta \sim a/\mathrm{Re}^{1/2}$. Уравнение (4) можно теперь существенно упростить:

$$\frac{\partial c}{\partial \theta}(a, \theta) = a\eta \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)^{-1} \frac{u_0}{\delta}$$

и проинтегрировать:

$$c(a, \theta) = a\eta \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)^{-1} \frac{u_0}{\delta}\theta + C_1. \tag{10}$$

Подставляя (10) в (8′) и интегрируя левую и правую части этого уравнения по поверхности сферы от нуля до θ, получим

$$\sin\theta\, v(a, \theta) = \left[(c_0 - c_1)(1 - \cos\theta) + (\theta\cos\theta - \sin\theta)\frac{\eta a u_0}{\delta}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)^{-1}\right]\frac{D}{\Gamma_0\delta'} . \tag{11}$$

Чтобы найти неизвестную постоянную, воспользуемся тем обстоятельством, что вблизи линии отрыва скорость поверхности должна стремиться к нулю:

$$v_\theta(a, \theta_1') = 0, \tag{12}$$

Здесь θ_1' характеризует положение линии, у которой скорость движения поверхности обращается в нуль. Сопоставляя (11) и (12), найдем по-

стоянную C_1, после подстановки которой в (11) получим:

$$v_\theta(a,\theta) = -\frac{1}{\sin\theta}\left[(\theta_1'\cos_1' - \sin\theta_1')\frac{1-\cos\theta}{1-\cos\theta_1'} - (\theta\cos\theta - \sin\theta)\right]\frac{D\eta a^2 u_0}{\delta'\delta\Gamma_0}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)^{-1}. \quad (13)$$

В полученной формуле основной интерес представляет постоянный коэффициент

$$K = \frac{D\eta a^2 u_0}{\delta'\delta\Gamma_0}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)^{-1},$$

зависящий от большого числа физических параметров, характеризующих рассматриваемое явление и определяющий порядок величины скорости поверхности. Что касается полученной угловой зависимости, то она носит грубо приближенный характер, так как выше мы пренебрегали угловыми зависимостями для толщин пограничных слоев $\delta(\theta)$ и $\delta'(\theta)$, и, кроме того, очень трудно указать, насколько отличается угол θ_1', при котором скорость поверхности обращается в нуль, от угла θ_1 линии отрыва, при котором изменяет направление (и, следовательно, проходит через нулевое значение) скорость в пограничном слое вблизи поверхности.

Физически очевидно, что $\theta_1' - \theta_1 \ll \theta_1$, так как обращение знака скорости внутри пограничного слоя происходит прежде всего в наиболее заторможенном слое, т. е. очень близко к поверхности, и должно сопровождаться изменением знака скорости последней.

Формулу для коэффициента K удобно преобразовать, используя формулу Гиббса и выражая δ' и δ (9) через a, u_0, ν, $D\alpha = \Gamma_0/c_0$ и выделяя множитель u_0,

$$K = ku_0,$$

где

$$k = \left(\frac{D\eta^2}{\nu}\right)^{1/2}\frac{2}{RT}\frac{a}{\alpha^2 c_0}. \quad (14)$$

Безразмерный критерий k характеризует степень заторможенности поверхности пузырька. Сильная заторможенность будет иметь место при условии

$$k \ll 1, \quad (15)$$

которое одновременно является условием применимости развитой выше теории.

Подставляя в (15) численные значения параметров

$$\left(\frac{D}{\nu}\eta^2\right)^{1/2} \sim 10^{-4}\,г\cdot сек\cdot см^{-1}, \quad RT = 2{,}4\cdot 10^{10}\,эрг/моль, \quad au_0 \sim 1\,см^2/сек,$$

получим

$$k = \frac{10^{-14}}{\alpha^2 c_0}, \quad (15')$$

где α следует выражать в *см*, а c_0 — в *моль/л*. Если принять значения $\alpha = 3\cdot 10^{-5}$ *см*, $c_0 \simeq 5\cdot 10^{-4}$ *моль/л*, т. е. такие, для которых в предыдущей статье [1] была установлена заторможенность поверхности, получим $K = 20$. Таким образом, в согласии с результатами предыдущей статьи, при таких значениях параметров заторможенность поверхности мала. При $\alpha = 3\cdot 10^{-5}$ *см* о значительной заторможенности можно говорить, начиная с концентраций порядка 10^{-1} *моль/л*, при этом скорость поверхности окажется меньшей, чем скорость всплывания пузырька, примерно на порядок. Такие концентрации в промышленной флотации не применяются. Заметим, наконец, что при сильной заторможенности поверхности диффузионно-электрический потенциал пузырька резко убывает, но все

же электрическое поле оказывается отличным от нуля. Чтобы оценить последнее, воспользуемся основной формулой, полученной в [2]:

$$|\vec{E}| = \frac{RT}{F}\frac{D^+ + D^-}{z^+D^+ + z^-D^-}\frac{|\mathrm{grad}c|}{c_0} \sim \frac{RT}{F}\frac{D^+ - D^-}{z^+D^+ + z^-D^-}\frac{\Delta c}{c_0\delta'} \sim$$

$$\sim \frac{RT}{F}\frac{D^+ - D^-}{z^+D^+ + z^-D^-}\frac{\Gamma_i v_0(a,\theta)}{D_{\mathrm{eff}}ac_0}. \qquad (16)$$

Согласно (16), учитывая, что

$$v_\theta(a\theta) \sim ku_0 \qquad (17)$$

и обозначая напряженность электрического поля в тех же условиях, но при незаторможенной поверхности E_0, получим формулу, позволяющую оценить уменьшение электрического поля при большой заторможенности:

$$\vec{E} \sim \vec{E}_0 k, \qquad (18)$$

так как при незаторможенной поверхности $v_\theta(a,\ \theta) \sim u_0$.

Для проверки выполнимости условия

$$\Gamma(\theta) - \Gamma_0 \ll \Gamma_0, \qquad (19)$$

использованного при составлении уравнения (8), воспользуемся эквивалентным ему условием

$$\frac{\Delta c}{c_0} \sim \left(\frac{v_\theta}{D_{\mathrm{eff}}a}\right)^{1/2}\alpha \ll 1, \qquad (20)$$

полученным в [2], где $v(a,\ \theta)$ выразим при помощи (17):

$$\frac{\Delta c}{c_0} \sim \frac{\sqrt{k}}{\delta}\alpha \ll 1. \qquad (21)$$

Учитывая, что $\delta \sim 10^{-4}$ *см*, можно заключить, что при невысокой поверхностной активности ($\alpha \ll 10^{-4}$ *см*) условие (19) можно действительно считать выполненным при большой заторможенности, т. е. при $k \ll 1$. В случае высокой поверхностной активности ($\alpha \gg 10^{-4}$ *см*) условие (19) или соответственно (21) можно считать выполненным лишь при очень высокой заторможенности, конкретно при условии

$$k \ll \delta^2/\alpha^2. \qquad (22)$$

Но это условие выполняется при достаточно высоких концентрациях, которые нетрудно оценить, выражая α при помощи формулы (14) и подставляя в условие (22), которое при этом можно преобразовать к следующему виду:

$$c_0 \gg au_0\left(\frac{D}{\nu}\eta^2\right)^{1/2}\frac{2}{RT}\frac{1}{\delta^2} \sim 10^{-3}\ \textit{моль/л}. \qquad (23)$$

Если выполняется это условие, можно использовать формулы (17) и (18) и при высокой поверхностной активности реагента ($\alpha \gg 10^{-4}$ *см*).

Выводы

Предложен приближенный метод расчета движения поверхности пузырька при сильной ее заторможенности поверхностноактивным веществом. Получен безразмерный критерий k, с помощью которого можно рассчитать степень заторможенности поверхности и ослабления электрического поля пузырька.

Кавказский институт минерального сырья

Поступила 17.IX.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Духин и Б. В. Дерягин, Ж. физ. химии, 33, № 6, 1961.
2. Б. В. Дерягин, С. С. Духин, В. А. Лисиченко, Ж. физ. химии, 33, 2280, 1959.

KINETICS OF MINERAL PARTICLE ATTACHMENT TO BUBBLES IN FLOTATION

V. MOTION OF THE BUBBLE SURFACE STRONGLY RETARDED BY SURFACTANTS

S. S. Dukhin and *B. V. Deryaguin* *(Moscow)*

Summary

An approximate method for calculating the motion of a bubble surface strongly retarded by surfactants has been proposed. A dimensional criterium (k) has been derived with the aid of which the degree of retardation of the surface motion and of the weakening of the electrical field of the bubble can be calculated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

VI. К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА И ОПРЕДЕЛЕНИИ ВЕЛИЧИНЫ СТАЦИОНАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРОКСИЛА В РЕАКЦИИ

Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян

Анализ многочисленных экспериментальных работ [1, 2], посвященных выяснению кинетики окисления парафиновых углеводородов, позволяет сделать заключение о ведущей роли гидроксильного радикала в механизме такого рода превращений. В работе, посвященной рассмотрению детального механизма окисления метана [3], мы полагали, что элементарные акты продолжения и обрыва цепей окисления метана и формальдегида, являющегося разветвляющим промежуточным продуктом, осуществляются с участием свободного гидроксила.

Экспериментальное, главным образом спектроскопическое, обнаружение присутствия гидроксила в пламенах углеводородов является несомненным доказательством участия этого радикала в процессах горения углеводородов. Однако в медленных реакциях окисления углеводородов до настоящего времени гидроксил не был обнаружен, очевидно, ввиду недостаточной чувствительности применявшихся спектральных методов. В месте с тем, обнаружение этого радикала непосредственно в зоне медленной реакции и оценка его концентрации чрезвычайно важны для количественного подтверждения предложенных цепных схем.

В настоящей работе сделана попытка оценить стационарную концентрацию гидроксила, образующегося при окислении метана в области средних температур (400—500°), из кинетических данных о скорости образования двуокиси углерода в реакции. Мы полагали, что последняя образуется из окиси углерода при взаимодействии ее с гидроксилом по реакции

$$CO + \dot{O}H \rightarrow CO_2 + \dot{H}. \qquad (I)$$

Зная концентрацию окиси углерода и скорость образования CO_2 в различные моменты времени и пользуясь величиной константы скорости реакции (I), определенной Л. И. Авраменко и Р. В. Колесниковой, легко оценить концентрацию гидроксила. Однако предположение о последовательности образования $CO \rightarrow CO_2$ в случае окисления метана требовало экспериментального доказательства, поскольку в работе, посвященной выяснению путей образования CO_2 при высокотемпературном (645°) катализированном окислами азота окислении метана в сосудах, заполненных насадкой, А. Б. Налбандян и М. Б. Нейман [5] с сотрудниками при помощи кинетического изотопного метода показали, что окись углерода не является единственным предшественником CO_2 и что большая доля последней образуется, минуя CO. К аналогичным заключениям пришли А. М. Маркевич [6] и М. Б. Нейман с А. Ф. Луковниковым [7]при применении изотопного кинетического метода для изучения путей образования CO_2 в случае окисления формальдегида и бутана.

Вместе с тем, в работе упомянутых авторов [7] содержатся указания на то, что гидроксил принимает непосредственное участие в процессе превращения CO в CO_2.

Установление пути образования CO_2 в случае термического окисления метана при средних температурах позволило бы дополнить предложенный механизм [3], в котором не учтены дальнейшие превращения окиси углерода и элементарные стадии, приводящие к образованию одного из главных конечных продуктов реакции CO_2. Для выяснения механизма образования двуокиси углерода при окислении метана и вычисления абсолютных скоростей образования CO_2 из CO мы воспользовались кинетическим изотопным методом М. Б. Неймана [8].

Экспериментальная часть *

Все опыты проводились в статических условиях на той же стеклянной вакуумной установке и с тем же кварцевым реакционным сосудом, в котором были выполнены наши предыдущие эксперименты [9]. Методы проведения опытов и анализов исходных и конечных веществ ничем не отличались от описанных ранее. Меченная радиоуглеродом C^{14} окись углерода [5] имела удельную активность $3{,}86 \cdot 10^5$ *имп/ммоль·мин*.

$C^{14}O$ вводилась в исходную стехиометрическую метано-воздушную смесь, причем концентрация ее составляла $3{,}10 \cdot 10^{-2}$ *ммоль/л*, что соответствовало 1,44 *мм* рт. ст. или 0,62%. Предварительно методом изотопного разбавления было доказано полное отсутствие радиоактивной CO_2 в исходной смеси. Все опыты проводились при исходном давлении стехиометрической метан-кислородной смеси $P = 235$ *мм* рт. ст. и 472°.

Продукты реакции пропускались через две охлаждаемые жидким азотом ловушки, в которых собирались конденсируемые продукты, в том числе и CO_2. Неконденсируемые газы полностью улавливались в 3-й ловушке, заполненной силикагелем и погруженной в жидкий азот. Для определения удельной активности CO_2 и CO переводились в осадок $BaCO_3$, причем CO предварительно окислялась в CO_2 над пятиокисью йода, а образовавшийся углекислый газ поглощался баритовой водой. Активность осадков карбоната бария определялась на торцовом счетчике.

Обсуждение результатов

Специальными опытами над смесями, содержащими радиоактивную $C^{14}O$ и неактивную CO_2, в количествах, соответствующих образующимся в конце реакции, было показано полное отсутствие обмена между меченой окисью углерода и углекислым газом в условиях температур и времен контакта, отвечающих основным опытам (472°, t=15 мин.). Этот результат полностью согласуется с данными М. Б. Неймана и А. Ф. Луковникова [7] и Р. И. Мошкиной и А. Б. Налбандяна [5]. Известно, что прямое окисление $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ при T ниже 500° также практически не идет [10]. На рис. 1 представлены кинетические кривые накопления окиси углерода и углекислого газа (*1* и *2*) и изменения их удельных активностей α_{CO} и α_{CO_2} (*1а* и *2а*) в ходе реакции окисления метана. Из рисунка видно, что удельная активность окиси углерода α_{CO_2} после некоторого периода индукции быстро падает, тогда как удельная активность CO_2 вначале растет до максимума, а затем начинает падать, оставаясь, однако, выше удельной активности CO.

Обращает на себя внимание наличие максимума у кривой изменения α_{CO_2}. Его появление могло происходить либо вследствие присутствия в исходной смеси неконтролируемых количеств неактивной CO_2, могущих вследствие малой скорости образования CO_2 в начальных стадиях реакции (t = 4—5 мин.) снижать истинную величину ее удельной активности, либо вследствие образования CO_2 из неактивного предшественника. Из рисунка видно также, что кинетические кривые изменения удельных активностей окиси и двуокиси углерода пересекаются в точке, отвечающей, в пределах погрешности измерений, максимуму удельной активности CO_2. Согласно теории изотопного кинетического метода, такое пересечение кривых α_{CO} и α_{CO_2} и превышение удельной активности CO_2 над удельной активностью CO на всем протяжении реакции с момента, отвечающего

* При участии студентки В. В. Носовой.

максимуму α_{CO_2}, свидетельствует о том, что окись углерода в развившейся реакции окисления метана является практически единственным предшественником CO_2. Для выяснения вопроса о причинах появления максимума удельной активности CO_2 были проведены опыты, при которых в исходную смесь заранее добавлялось небольшое количество (0,2 *мм* или $0{,}43 \cdot 10^{-2}$ *ммоль/л*) неактивной двуокиси углерода. Результаты опытов представлены на рис. 2, из которого видно, что ход кинетических кривых удельной активности α_{CO} и α_{CO_2} практически совершенно аналогичен

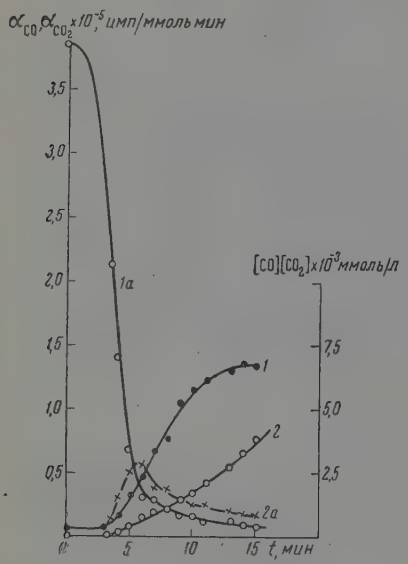


Рис. 1

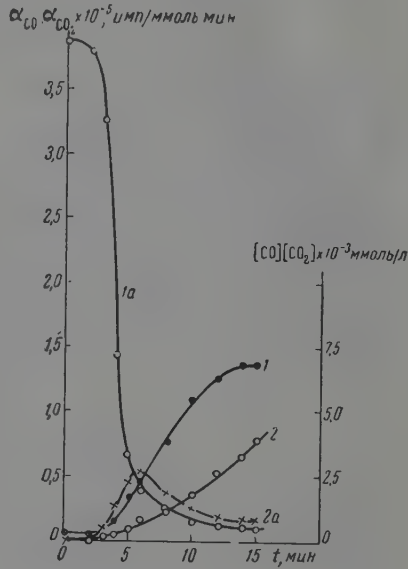


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика накопления: *1* — CO и *2* — CO_2; изменение удельных активностей: *1a* — α_{CO} и *2a* — α_{CO_2} при окислении метана. Смесь $CH_4 + 2O_2$; $P_0 = 235$ *мм* рт. ст., $T = 472°$, $p_{CH_4O} = 1{,}44$ *мм* рт. ст.

Рис. 2. Кинетика накопления: *1* — CO и *2* — CO_2 и изменения удельных активностей: *1a* — α_{CO} и *2a* — α_{CO_2} при окислении метана в стехиометрической смеси содержащий добавку $CO_2 = 0{,}2$ *мм* рт. ст.; $CH_4 + 2O_2$; $P_0 = 235$ *мм* рт. ст.; $T = 472°$ $p_{CH_4O} = 1{,}44$ *мм* рт. ст.

наблюдавшемуся в опытах без добавок CO_2. Рассмотрение левой ветви кривой α_{CO_2} обнаруживает s-образный ход изменения этой величины в начальной стадии реакции.

Уменьшение $(\alpha_{CO_2})_{макс}$ соответствует разбавлению реагирующих газов заранее добавленной CO_2, а смещения положения его практически не происходит. На рис. 3 представлены кривые изменения общих активностей I_{CO} и I_{CO_2} окиси и двуокиси углерода. Малое изменение α_{CO_2} и I_{CO_2} в начальной стадии реакции свидетельствует о том, что она образуется из какого-то другого предшественника, отличного от CO, по-видимому, в гетерогенном процессе (II), скорость которого превышает скорость гомогенного образования CO_2 из CO (I). Однако гетерогенный путь образования CO_2 имеет значение лишь в начальной стадии реакции, периоде индукции окисления метана, когда скорость образования двуокиси углерода из CO мала. Уже при временах контакта 3—4 мин., т. е. в непосредствен-

ной близости к моменту окончания периода индукции окисления метана, CO_2 образуется главным образом из CO в гомогенном процессе (I), скорость которого во много раз превышает скорость гетерогенного образования углекислого газа из неактивного предшественника.

Пользуясь формулами кинетического метода, мы рассчитали скорость образования CO_2 по пути (I) и сравнили эти величины с общей скоростью образования двуокиси углерода:

$$w = w_I + w_{II} = \frac{d(CO_2)}{dt}.$$

Скорость образования CO_2 из CO (w_I) рассчитывалась по формулам

$$w_I = \frac{1}{\alpha_{CO}}\left[(CO_2)\frac{d\alpha_{CO_2}}{dt} + \frac{d(CO_2)}{dt}\alpha_{CO_2}\right], \quad (1)$$

$$w_I = \frac{1}{\alpha_{CO}}\frac{dI_{CO_2}}{dt}. \quad (2)$$

Общая скорость образования двуокиси углерода (w), скорости изменения удельной и общей активности CO_2 находились графическим дифференцированием соответствующих кинетических кривых (рис. 2, кривые *2* и *2а*; рис. 3, кривая *2*).

Результаты расчета представлены в табл. 1. Для w взяты средние из значений, рассчитанных по формулам (1) и (2).

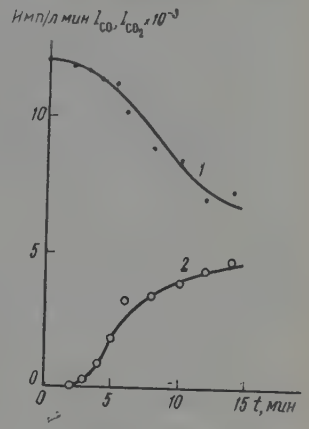


Рис. 3. Изменение общей активности: *1* — CO и *2* — CO_2 в реакции

Из таблицы видно, что в развивавшейся реакции окисления метана практически вся (в среднем на 97%) двуокись углерода образуется непосредственно из CO. На ранних стадиях реакции скорость этого процесса оказывается ничтожной по сравнению со скоростью образования углекислого газа по-другому, вероятно, гетерогенному пути.

Таблица 1

Сравнение общей скорости образования CO_2 в реакции окисления метана со скоростью образования ее из CO (при $T = 472°$ и общем давлении $P_0 = 235$ *мм* рт. ст. стехиометрической метан-кислородной смеси)

τ, мин.	$w = d_{CO_2}/dt$, ммоль/л·мин×10²	w_I, ммоль/л·мин×10²	w_I/w
0	0	0	0
2	0,40	0,015	0,037
3	0,73	0,10	0,137
4	1,00	0,67	0,67
5	1,45	1,41	0,97
6	1,80	1,70	0,94
8	2,33	2,12	0,91
10	2,67	2,50	0,94
12	3,40	3,50	1,002
14	3,80	3,80	1,00
15	4,07	4,07	1,00

В начальной стадии окисления метана, периоде индукции, CO_2 на 96—86% образуется, минуя окись углерода, из каких-то других предшественников, вероятно, на стенках реакционного сосуда.

Однако доля первого пути по мере развития реакции быстро возрастает и уже через 2 мин. после окончания периода индукции CO станс-

вится практически единственным предшественником CO_2 и этот путь образования углекислого газа является определяющим в случае термического окисления метана в области средних температур.

Кажущееся противоречие наших данных результатам Р. И. Мошкиной и А. Б. Налбандяна [5] можно объяснить различием в условиях проведения реакции. Опыты этих авторов проводились в условиях малых времен контакта (до 7 сек.) при температурах, превышающих наши на 170° (645°) и, что, по-видимому, самое существенное, в сосудах, заполненных насадкой, т. е. с гораздо большим отношением поверхности к объему, чем в наших опытах. Для инициирования реакции применялись окислы азота.

В этих условиях (при малых временах контакта и развитой поверхности реакционного сосуда) как раз следовало ожидать увеличения доли реакции (II), т. е. образования CO_2 помимо CO, по-видимому, в гетерогенном процессе, что имело место в опытах Р. И. Мошкиной, А. Б. Налбандяна и М. Б. Неймана. Совокупность полученных данных, как нам кажется, позволяет сделать заключение о значительной роли гетерогенных процессов в начальном периоде окислительных превращений углеводородов, скорость и направление которых, как известно, сильно зависят от величины и состояния поверхности реакционного сосуда.

Зная величины абсолютной скорости образования CO_2 из CO (w_I), можно было оценить стационарную концентрацию гидроксила [OH], устанавливающуюся в ходе медленного окисления по формуле

$$[OH] = \frac{w_I}{k_{CO}^{OH}[CO]}. \qquad (3)$$

Константа скорости этой реакции, определенная Авраменко и Колесниковой,

$$k_{CO}^{OH} = 10^{-12}\sqrt{T}\, e^{-7000/RT}$$

имеет для нашей температуры значение $k = 2{,}5 \cdot 10^{-13}$ $см^3 \cdot сек^{-1}$. Результаты расчета концентрации гидроксила приведены в табл. 2.

Таблица 2

Абсолютная скорость реакции $CO + \dot{O}H \rightarrow CO_2 + \dot{H}$ и стационарная концентрация [OH]

(при $T = 472°$ и $P = 235$ *мм* рт. ст.; $CH_4 : O_2 = 1 : 2$)

t, мин.	w_I, $см^{-3} \cdot сек^{-1} \times 10^{-14}$	[CO], $см^{-3} \times 10^{-17}$	[OH], $см^{-3} \times 10^{-9}$
2	0,015	0,19	0,316
3	0,09	0,23	1,56
4	0,67	0,48	5,6
5	1,30	1,00	5,2
6	1,72	1,41	4,9
8	2,15	2,09	4,18
10	2,48	3,48	2,85
12	2,96	3,81	3,15
14	3,84	4,13	3,72
15	4,06	4,13	3,94

Из таблицы видно, что средняя величина стационарной концентрации радикалов гидроксила в реакции медленного окисления метана при $T = 472°$ составляет около $4{,}18 \cdot 10^9$ частиц в $см^3$ (точки при $t < 4$ мин. не принимались в расчет).

Зная концентрацию гидроксила [OH], можно было рассчитать скорость расходования метана при его окислении в условиях наших опытов, поскольку константа скорости взаимодействия метана с гидроксилом

($CH_4 + \dot{O}H \rightarrow \dot{C}H_3 + H_2O$) известна из данных Авраменко [11]. При вычислении скорости расходования метана мы пользовались значением константы

$$k^{OH}_{CH_4} = 1{,}2\ 10^{-11}\sqrt{T}\ e^{-8000/RT} = 1{,}49 \cdot 10^{-12}\ см^3 \cdot сек^{-1}$$

с учетом экстраполяции к высоким температурам и точности в определении энергии активации. При сравнении вычисленной $w = k^{OH}_{CH_4}[CH_4]\,[OH]$ скорости расходования метана с наблюдаемой на опыте оказалось, что рассчитанная величина $w = 0{,}485$ *мм* рт. ст./сек. примерно в 5 раз превышает наблюдаемую экспериментально, 0,09 *мм* рт. ст./сек., что можно считать удовлетворительным совпадением. Во всяком случае, с точностью до одного порядка можно считать, что концентрация гидроксила составляет в реакции медленного окисления метана при средних температурах 10^9 радикал/$см^3$.

Выводы

1. При помощи изотопного кинетического метода показано, что в медленно развившейся реакции окисления метана ($T = 472°$, $P_0 = 235$ *мм* рт. ст.) после периода индукции углекислый газ образуется непосредственно из окиси углерода.

2. В начальных стадиях реакции, особенно в периоде индукции, CO_2 образуется преимущественно из других предшественников, по-видимому, на поверхности реакционного сосуда. Отмечена существенная роль гетерогенных составляющих в начальном периоде медленного окисления углеводородов.

3. Оценена концентрация гидроксильных радикалов, образующихся в реакции медленного окисления метана при средних температурах.

4. Теоретически рассчитана абсолютная скорость расходования метана при окислении, оказавшаяся удовлетворительно согласующейся с экспериментально определенной величиной.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
3.X.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев, Свободный гидроксил, ГОНТИ, 1939, 128.
2. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд-во АН СССР, 1958, 529, 532, 574.
3. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян и Н. Н. Семенов, Ж. физ. химии, 34, 1176, 1960.
4. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова, Ж. физ. химии, 24, 207, 194, 1950.
5. Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян, М. Б. Нейман и Г. И. Фесликов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 7, 801, 1957.
6. А. М. Маркевич, Р. И. Мошкина, Л. Ф. Филиппова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 4, 504, 1958.
7. А. Ф. Луковников и М. Б. Нейман, Ж. физ. химии, 29, 1410, 1955.
8. М. Б. Нейман, Ж. физ. химии, 28, 1235, 1954.
9. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян, Ж. физ. химии, 31, 851, 1957; 34, 550, 1960; 34, 990, 1960.
10. D. E. Hoare a. A. D. Walsh, 5th Symposium on Combustion, 1955, 467.
11. Л. И. Авраменко, Докт. дисс. Ин-т хим. физики, М.

KINETICS AND MECHANISM OF METHANE OXIDATION

VI. MECHANISM OF CARBON DIOXIDE FORMATION AND DETERMINATION OF THE STEADY STATE CONCENTRATION OF HYDROXYL IN THE REACTION

L. V. Karmilova, N. S. Enikolopyan and *A. B. Nalbandyan* (*Moscow*)

Summary

It has been shown with the aid of an isotope kinetic method that in the slowly developing oxidation of methane ($T = 472°$ and $P_0 = 235$ mm Hg) at 450—500° after an induction period carbon dioxide forms directly from the monoxide. In the initial stages of the reaction, particularly during the induction period, CO_2 forms predominately from other precursors, probably at the reaction walls. The important part played by the heterogeneous factors in the initial period of the slow oxidation of hydrocarbons has been noted. The concentration of hydroxyl radicals formed at moderate temperatures during slow oxidation of methane has been estimated. A theoretical calculation of the absolute rate of methane consumption during the oxidation reaction proved to be in good agreement with the experimentally determined value.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 7

СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ЗАМОРОЖЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТА НАТРИЯ

В. А. Шарпатый и Ю. Н. Молин

Настоящая работа была поставлена с целью изучения радиолиза водных замороженных растворов нитрата натрия. До последнего времени не делалось попыток идентифицировать промежуточные продукты радиолитического восстановления нитрата, и все выводы о механизме этого процесса основывались только на результатах анализа конечных продуктов радиолиза системы вода — нитрат (NO_2^-, H_2, H_2O_2, O_2). При этом предполагается, что основными промежуточными продуктами ведущих реакций являются радикалы [1].

Как известно, метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) открывает возможности для регистрации и изучения радикальных продуктов радиолиза.

В работе был использован спектрометр ЭПР с высокочастотной модуляцией магнитного поля, позволяющий регистрировать спектр непосредственно во время облучения образца ускоренными электронами [2]. Мощность дозы облучения на образцах могла варьировать в пределах $3 \cdot 10^3$—$3 \cdot 10^6$ *р/сек*. В некоторых случаях облучение образцов проводилось препаратами радиоактивного кобальта активностью от 30 до 18 000 *г-экв* Ra.

Для изучения продуктов, а также механизма превращения нитрата были сняты спектры замороженных водных растворов нитрата (при различных концентрациях $NaNO_3$ и температурах раствора) и исследовалась кинетика накопления и исчезновения радикальных продуктов по методике, описанной в работе [3].

Кроме того, для расшифровки спектров ЭПР продуктов восстановления нитрата были изучены спектры облученных образцов, содержащих нитрит-ион (при различных pH), азотную кислоту, порошки сухой соли $NaNO_3$ и $Ca(NO_3)_2$. С целью изучения механизма радиолиза нитрата натрия мы также исследовали влияние различных добавок (кислород, глицерин, этиловый спирт, щелочь) на образование радикальных и конечных продуктов.

Замораживание растворов и их взвешивание производились в стеклянных ампулах. После частичного оттаивания (с поверхности) образцы на термопаре извлекались из амплуы и помещались в резонатор, где обдувались холодным азотом, испаряющимся с поверхности жидкого азота. Температура, при которой проводилось облучение, могла варьироваться от —196 до —20°. Большинство измерений проводилось при температуре около —145°. При этой температуре радикалы, образовавшиеся из воды, обладают достаточно большой подвижностью и могут вступать в реакции с растворенным веществом. В то же время радикалы, образующиеся при облучении замороженных растворов нитрата, как показали наши наблюдения, в этих условиях являются устойчивыми*.

* В водных растворах различных веществ (нитрита натрия, глицерина, этилового спирта), как было найдено нами, радикалы, образованные из этих веществ, быстро исчезают в области температур от — 90 до —80°, что связано с созданием благоприятных условий для рекомбинации громоздких радикалов при этих температурах.

Анализ данных, полученных методом ЭПР по радикальным продуктам, образующимся в облученных при —145° одномолярных растворах нитрата и нитрита в щелочной, пейтральной и кислой средах, позволяет интерпретировать наблюдаемые в различных случаях спектры ЭПР как результат наложения спектров нескольких радикалов. Спектры ЭПР и их расшифровка приведены на рис. 1—4. Основные характеристики этих спектров приведены в табл. 1*.

Таблица 1

Радикал	Число компонент сверхтонной структуры	Расстояние между крайними компонентами, э	g-Фактор
I	3	110	~2,00
II	3	62	~2,00
III	3	87	~2,00
IV	1	—	2,015
V	1	—	~2,04

Вид спектров ЭПР заметно не меняется при изменении концентрации $NaNO_3$ от $2 \cdot 10^{-3}$ до 5 M. Как показывает анализ, картина спектров ЭПР в случае щелочных и нейтральных растворов $NaNO_3$ обусловлена наличием по крайней мере трех радикалов. Радикалы I и II присутствуют в обоих случаях (рис. 1, *а* и *б*), их спектры имеют сверхтонкую триплетную структуру, которую следует приписать взаимодействию неспаренного электрона с ядром азота N^{14} (спин ядра равен 1). Радикалы I и II содержат ядро азота, т. е. образованы из иона нитрата. Опыты с заменой H на D показали, что при этом ширина линий радикала II уменьшается. В то же время у радикала I ширина линий не изменяется. Отсюда можно заключить, что у радикала II, в отличие от радикала I, взаимодействие неспаренного электрона с окружающими протонами вносит существенный вклад в ширину линии. Имеющиеся данные позволяют считать, что радикал I является частицей $\dot{NO}_3^{2-}$. Радикалу II, по нашему мнению, следует приписать структуру HNO_3^-. Интересно отметить, что в кислой среде (0,5 M HNO_3, 0,5 M $NaNO_3$ и в 9 M растворе HNO_3) линии радикала II, как показали наши наблюдения, полностью исчезают (см. пунктир на рис. 1, *а*, и рис. 4). Существенно также, что линии радикала II отсутствуют в спектрах облученных растворов, содержащих ион NO^-_2.

На всех спектрах, снятых с замороженных растворов нитрата и нитрита натрия, за исключением щелочных и нейтральных растворов нитрата натрия, на компоненты триплета радикала I накладывается еще более слабый триплет ** III с g-фактором, несколько сдвинутым относительно g-фактора свободного электрона (2,0023) и с расщеплением между крайними компонентами 87 э (рис. 2,4). На основании приводимых данных трудно сказать, следует ли приписать этот триплет радикалу NO_2, находящемуся в ином, по сравнению с радикалом I, состоянии (например, с нелинейной конфигурацией молекулы) или радикалу другой структуры. Можно лишь отметить, что авторы работы [5] наблюдали дополнительные линии такого же типа в спектре, полученном при 4°K от молекул NO_2, осажденных в матрице из аргона.

Как видно из рис. 1 и 3, линия IV наблюдается в нейтральных и кислых растворах $NaNO_3$, а линия V — только в щелочной среде. Было пред-

* Подробности анализа спектров ЭПР данной системы приведены в работе [4].

** По мере облучения образца и при размораживании облученного образца интенсивность этих линий изменяется симбатно. Таким образом, эти линии являются компонентами спектра одного радикала.

Рис. 1

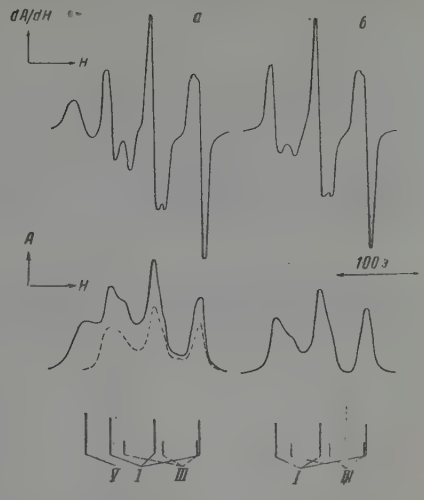


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР облученных: *а* — 1*M* раствора $NaNO_3$ (штриховой линией показан спектр раствора 0,5 *M* HNO_3, 0,5 *M* $NaNO_3$); *б* — 1 *M* раствора $NaNO_3$ в щелочной (1 *M* NaOH) среде; *в* — поликристаллической соли $NaNO_3$ при — 145°; *A* — интенсивность поглощения

Рис. 2. Спектры ЭПР облученных: *а* — 1 *M* раствора $NaNO_2$, насыщенного воздухом, в щелочной (*1M* NaOH) среде (штриховой линией показан спектр того же раствора, насыщенного азотом); *б* — 1 *M* раствора $NaNO_2$ (насыщенного вохдухом или азотом, в нейтральной среде)

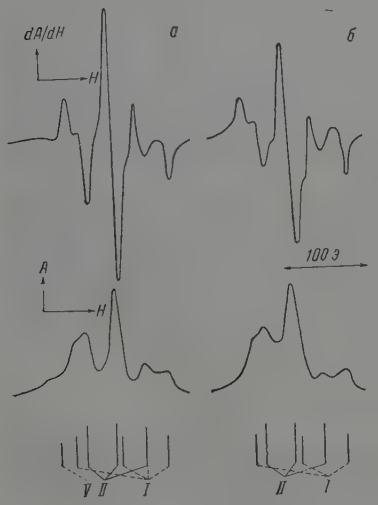


Рис. 3

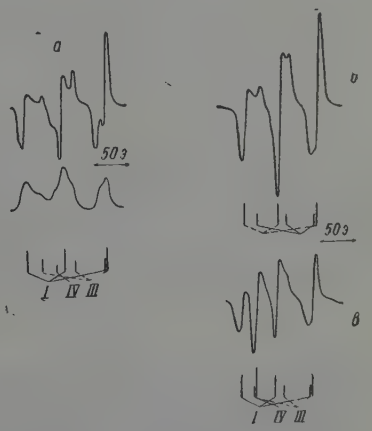


Рис. 4

Рис. 3. Спектры ЭПР облученных 1 *M* растворов $NaNO_3$, содержащих 0,1 *M* глицерина или этилового спирта и насыщенных азотом: *а* — в щелочной (1 *M* NaOH) среде; *б* — в нейтральной среде

Рис. 4. Спектры ЭПР облученных растворов: *а* — 9 *M* HNO_3; *б* — 1 *M* $NaNO_2$; *в* — 0,5 *M* $NaNO_3$; 0,5 *M* HNO_3

положено, что радикал IV представляет собой перекисный радикал, образующийся по схеме

$$NO_3^- + OH \rightarrow HON(OO\cdot)O^-,$$

где подразумевается участие гидроксила (образующегося из молекулы воды). Более узкую линию IV можно приписать радикалу такого типа, а ее исчезновение в присутствии щелочи — неустойчивости перекисного радикала в щелочной среде или протеканием реакции с радикалом гидроксила, стабилизованным ионом NO_3^-, например,

$$NO_3 + OH^- \rightarrow O^- \cdot H_2O.$$

В последнем случае появление широкой линии V в щелочной среде следовало бы приписать образованию гидратированного иона O^-. Наличие остаточного орбитального момента у такого иона, подвергнутого воздействию внутрикристаллических полей, могло бы привести к значительному сдвигу g-фактора и уширению линии. Дополнительным подтверждением того, что появление радикалов IV и V связано с судьбой радикала OH, могут служить результаты опытов по облучению растворов нитрата и нитрита в присутствии акцепторов радикалов OH (этилового спирта и глицерина) [6]. Как видно из рис. 3,*б*, с введением глицерина (0,1 *M*) или этилового спирта в раствор нитрата натрия радикал IV исчезает. Отметим, однако, что дополнительных радикалов, образующихся из молекул глицерина или спирта (рис. 5), при этом не наблюдается. Вероятно, из-за большой ширины и малой интенсивности линии этих радикалов вносят в общий спектр лишь незначительный вклад.

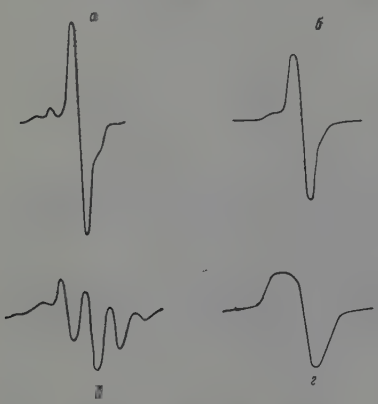


Рис. 5. Спектры ЭПР облученных растворов: *а* — 0,1 *M* этиловый спирт в щелочной (1*M* NaOH) среде; *в* — 1 *M* этиловый спирт; *б* — 0,1 *M* глицерин в щелочной (1 *M* NaOH) среде; *г* — 1 *M* глицерин

Кроме O^-, линию V можно, по-видимому, объяснить и образованием такого радикала, как O_2^-. Так, при облучении замороженных растворов нитрита натрия в щелочной среде в присутствии кислорода наблюдается интенсивная одиночная линия с g-фактором, равным 2,04 (рис. 2, *а*). В этом случае атомарный водород, не реагируя с NO_2^-, по-видимому, целиком вовлекается в реакцию с O_2:

$$H + O_2 = HO_2.$$

Можно предположить, что в нейтральной среде радикал HO_2 при этих температурах вступает в реакцию с растворенным веществом, а в щелочной среде протекает реакция $HO_2 + OH^- = O_2^- \cdot H_2O$.

Появление радикала V в растворах нитрата со щелочью нельзя объяснить такой схемой. Во-первых, радикал V образуется и при отсутствии кислорода в растворе. Во-вторых, в концентрированных растворах нитрата атомарный водород должен, по-видимому, полностью захватываться ионами NO_3^- [1]. Если придерживаться выше приведенной схемы образования радикала IV, то появление O^-_2 в щелочной среде следовало бы

приписать разложению радикала $HON(O\dot{O})O^-$. Для проверки предположения, что радикал IV представляет собой O^-_2, следовало бы изучить кинетику накопления O^-_2 и NO_2 в щелочных растворах NO^-_2, насыщенных кислородом. По мере расходования кислорода концентрация O^-_2 стремилась бы к предельному значению, в то время как концентрация NO_2 продолжала бы расти с дозой.

К сожалению, в литературе имеется очень мало данных о спектрах радикалов типа O^- и O^-_2 и о влиянии внутрикристаллических полей на вид спектров, чтобы можно было однозначно идентифицировать радикалы IV и V.

Для получения данных о механизме образования радикалов была исследована кинетика накопления этих радикалов при различных концентрациях нитрата в нейтральных и щелочных (1 и 5 *M* NaOH) растворах. Было обнаружено, что с ростом $[NO_3^-]$ G_R возрастает. Можно было бы предположить, что рост G_R при больших концентрациях иона нитрата связан с преобладанием механизма прямого действия излучения на NO_3^- в этих условиях. Независимость вида спектра ЭПР от концентрации нитрата указывает, однако, на то, что механизм образования радикалов одинаков при всех концентрациях. Существенное различие спектров ЭПР облученной твердой соли $NaNO_3$ (у которой радикалы возникают только за счет прямого действия излучения) и ее водных растворов непосредственно подтверждает этот вывод.

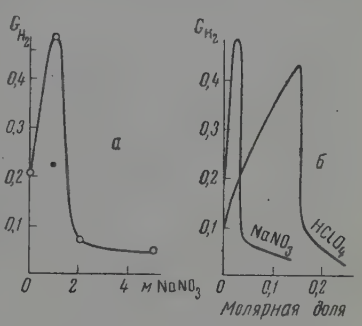


Рис. 6. Зависимость выхода газообразных продуктов радиолиза от концентрации $NaNO_3$ и $HClO_4$ (по данным работы [7]); точка — выход молекулярного водорода в присутствии сопряженного акцептора (0,1 *M* глицерин)

Важным аргументом, подтверждающим предположение о непрямом действии излучения на растворенное вещество, могут служить результаты опытов, в которых удалось установить сенсибилизирующее влияние вводимой добавки на выход превращения сопряженного акцептора [1]. Согласно концепции сторонников прямого действия, в первичном акте введение добавок не влияет на выход превращения растворенного вещества. Нами было обнаружено, что с введением глицерина и спирта (0,1 *M*), акцепторов радикалов OH, в щелочной раствор нитрата натрия (1*M*), акцептора атомов H, увеличивается выход радикалов из NO_3^- приблизительно на 40%*, т. е. в замороженных растворах, по-видимому, наблюдается картина, подобная отмеченной для случая жидкой фазы [1]. Как уже отмечалось, вид спектров радикалов, образовавшихся из нитрата, при этом не меняется (рис. 1 и 3). Интересно, что в данном случае наблюдается также уменьшение выхода газообразных продуктов. Так, в одномолярных растворах нитрата натрия G_{H_2} падает в 2 раза (см. рис. 6), а G_{O_2} в 8 раз.

Таким образом, приведенные результаты могли бы служить подтверждением предположения о том, что сенсибилизирующее действие сопряженного акцептора сводится к облегчению диссоциации возбужденных молекул воды или к предотвращению реакции рекомбинации атомов H с радикалами OH (в ячейке Франка — Рабиновича).

Обычно предполагается, что непрямое действие излучения в водных растворах осуществляется через образование из молекулы воды радика-

* Вследствие малого количества опытов (4) этот результат следует рассматривать как предварительный. Для количественной оценки сенсибилизирующего действия глицерина и этилового спирта необходима постановка дополнительных экспериментов.

лов H и OH, которые подходят к молекулам растворенного вещества и вступают с ними в реакцию. Проводя облучение растворов при достаточно низких температурах, можно было бы наблюдать сначала спектры ЭПР радикалов H и OH, а при некотором повышении температуры проследить за реакциями этих радикалов. Атомы свободного водорода, образование которого зарегистрировано в облученном льду при температуре 4°K ($G_H = 0{,}5$ [7]), как известно, не наблюдаются при температуре жидкого азота. Выход молекулярного водорода, по нашим данным, при температуре жидкого азота достигает величины $\sim 0{,}15$ молекул/100 *эв* в чистой замороженной воде, и $\sim 0{,}2$ в замороженном растворе щелочи (1 *M* NaOH)$^-$. Очевидно, в этих условиях атомы H, обладая достаточной подвижностью (например, по механизму эстафетной передачи), могут либо рекомбинировать, либо вступать в реакции с растворенным веществом. В то же время другие радикалы, образующиеся при облучении льда (предположительно OH), устойчивы вплоть до —160°.

Мы предприняли попытку зарегистрировать образование радикалов H и OH и их последующие реакции с ионами нитрата, производя для этого облучение образцов при температуре около —180°. В 1 и 0,1 *M* растворах $NaNO_3$ со щелочью, а также в 1 *M* $NaNO_3$ нам, однако, не удалось обнаружить образующихся из воды радикалов. Вероятно, наличие ионов существенно меняет механизм радиолиза льда. Можно предположить, что происходит передача энергии возбуждения или заряда иону или его сольватной оболочке, где и происходит первичный химический акт (например, диссоциация H_2O на радикалы H и OH и их последующие реакции с ионом).

При облучении замороженных щелочных растворов нитрата натрия, содержащих растворенный углекислый газ, мы обнаружили линии H при температуре —180° с характерным $\Delta H \approx 500$ *э*. Очевидно, углекислота, подобно некоторым кислород-содержащим кислотам [8], стабилизует H. Интенсивность этих линий слабеет с ростом концентрации нитрата. В 5 *M* растворе $NaNO_3$ линии H отсутствовали. Выход молекулярного водорода при переходе от одно- к пятимолярному раствору в этом случае падает приблизительно на порядок (рис. 6). Эти результаты указывают на то, что атомы H вовлекаются в реакцию с ионами нитрата. При достаточно больших концентрациях нитрата эта реакция «перехватывает» практически все атомы H, исключая возможность их стабилизации и рекомбинации в H_2.

Для выяснения роли радикалов в процессах образования NO_2^- были сопоставлены величины G_R и $G_{NO_2^-}$ в различных условиях облучения. В табл. 2 приведены результаты опытов по облучению одно- и пятимолярных щелочных растворов $NaNO_3$, насыщенных азотом и воздухом. G_R и $G_{NO_2^-}$ определялись на одних и тех же образцах.

Таблица 2

Образец	G_R	$G_{NO_2^-}$, *экв*
1*M* $NaNO_3$, 1*M* NaOH, воздух	1,1	1,0
5*M* $NaNO_3$, 1*M* NaOH, воздух	2,4	3,2
1*M* $NaNO_3$, 1*M* NaOH, азот	1,0	3,2
1*M* $NaNO_3$, 1*M* NaOH, азот	0,9	2,7
5*M* $NaNO_3$, 1*M* NaOH, азот	3,3	8,7
5*M* $NaNO_3$, 1*M* NaOH, азот	3,8	8,4

Из сопоставления данных, приведенных в табл. 2, можно сделать выводы: 1) величины выходов радикалов и иона нитрита близки по порядку, хотя $G_{NO_2^-}$ несколько превышает G_R. Различие между $G_{NO_2^-}$ и G_R может объясняться, возможно, тем, что в данной системе образуются нерегист-

рируемые методом ЭПР промежуточные продукты * (напр. радикалы с очень широкими линиями поглощения, бирадикалы); 2) выход радикалов не зависит от природы насыщающего раствор газа (азот или воздух), в то же время выход нитрита в растворах, насыщенных азотом, примерно в 2—2,5 раза выше, чем в растворах, насыщенных воздухом (т. е. в присутствии кислорода). Аналогичная картина ингибирующего влияния кислорода на $G_{NO_2^-}$ наблюдается также в случае облучения замороженных растворов нитрата натрия γ-лучами Co^{60} [9]. Из приведенных данных можно заключить, что молекулярный кислород оказывает ингибирующее действие на процесс образования нитрита только во вторичных реакциях: по-видимому, на стадии диспропорционирования промежуточного продукта восстановления нитрата.

Интересным экспериментальным фактом следует считать сенсибилизирующее влияние щелочи на образование радикалов. Нами было обнаружено, например, что полный выход радикалов, образующихся в 0,1 *М* растворах глицерина и спирта, резко возрастает (примерно на порядок) в присутствии щелочи (при этом наблюдается также изменение вида спектров, см. рис. 5). Как показали опыты, увеличение концентрации NaOH до 5*М* в 1 *М* $NaNO_3$ приводит к росту как G_R (до 2,5), так и $G_{NO_2^-}$ (до ~10). Такое действие щелочи может быть связано с влиянием OH^- на выход первичных продуктов радиолиза. С другой стороны, если считать, что окислительная компонента радиолиза воды OH подавляет процесс образования радикалов из нитрата, то сенсибилизующее действие щелочи можно было бы объяснить уводом этой компоненты из обратных реакций окисления.

Для выяснения механизма восстановления нитрата была изучена кинетика накопления газообразных продуктов, образующихся при облучении щелочных растворов нитрата различной концентрации (0÷5*М*) при температурах —196 и —183°. Установлено, что накопление газообразных продуктов (H_2 и O_2) протекает по линейной зависимости от дозы во всем исследовавшемся интервале (до $5 \cdot 10^5$ *р*). Данные по выходам накопления H_2 приведены на рис. 6. Видно, что по мере роста концентрации нитрата в растворе выход водорода сначала увеличивается, достигает некоторого максимального значения, и затем резко падает. Увеличение G_{H_2} в начальном участке кривой свидетельствует, очевидно, о том, что ионы нитрата, захватывая радикалы OH** из реакции $H + OH = H_2O$, увеличивают вероятность протекания процесса рекомбинации атомов H. При дальнейшем увеличении содержания иона нитрата в растворе ион нитрата начинает успешно конкурировать за атомы H с реакцией их рекомбинации. При этом G_{H_2} резко падает.

Аналогичные результаты были получены для системы $H_2O—HClO_4$ Ливингстоном (рис. 6, *б* [8]). Как видно из сопоставления этих данных с нашими, максимум кривой и резкий спад G_{H_2} сдвинуты в область бо́льших значений молярной доли растворенного вещества, что объясняется меньшей реакционной способностью, по сравнению с NO_3^-, иона перхлората, акцептора атомов H. Можно предположить в связи с этим, что при облучении замороженных растворов, содержащих ионы, могущие более энергично вступать в реакции с радикалами OH, чем нитрат- и перхлорат-ионы, например, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO^-_4, будет иметь место аналогичная зависимость с более или менее размытым максимумом, сдвинутым влево, по сравнению с растворами нитрата.

* В опытах, в которых облучение образцов проводилось γ-лучами Co^{60} (мощность дозы приблизительно 120 *р/сек*) при температурах — 196 и — 183°, было установлено, что $G_{NO_2^-}$ в 5 *М* $NaNO_3$ и 1 *М* NaOH, 1 *М* $NaNO_3$ и 1 *М* NaOH достигли соответственно величин 3,3 и 1,8 *экв*/100 *эв*.

** Радикалы OH, в отличие от атомов H, в области температур — 183 и — 196° неподвижны.

Если предложенная интерпретация окажется правильной, то в дальнейшем, обладая семейством подобных кривых для различных веществ, можно будет получить сведения о различиях реакционной способности веществ по отношению к радикалам OH и H и о концентрации, например, атомов H в треке.

Чтобы получить более полные сведения о механизме превращения иона NO_3^-, необходимо было проследить поведение окислительной компоненты радиолиза воды, радикала OH. С этой целью был поставлен ряд опытов по изучению процесса накопления H_2O_2 и O_2 в растворах нитрата, которые, как можно себе представить [10], образуются по реакции димеризации и диспропорционирования радикалов OH. Анализ на H_2O_2, проводившийся после размораживания растворов, показывает, что в щелочных растворах H_2O_2 образуется с выходом порядка 0,03. G_{O_2} в исследовавшемся интервале концентраций NO^-_3 увеличивается с ростом $[NO_3^-]$. Сумма выходов по продуктам окисления ($G_{H_2O_2} + G_{O_2}$) не равна сумме выходов по продуктам восстановления ($G_{NO_2^-} + G_{H_2}$), причем расхождение «баланса» по продуктам тем больше, чем выше концентрация раствора. При подкислении раствора после облучения до pH 2—3 наблюдается убыль нитрита и баланс сходится, если предположить, что эта убыль нитрита обусловлена его взаимодействием с продуктом превращения окислительной компоненты радиолиза воды, промежуточным или конечным.

Следует подчеркнуть в этой связи, что в жидких щелочных растворах наблюдается аналогичное явление. При этом методом магнитного статического взвешивания нам (совместно с В. И. Смирновой и Т. А. Симоновой) удалось обнаружить, что характер изменения величины магнитной восприимчивости облученного щелочного раствора нитрата при подкислении его до pH 2—3 качественно согласуется с данными метода сведения баланса по радиолитическим продуктам системы нитрат — вода. Отсюда можно заключить, что в облученных растворах присутствуют парамагнитные частицы, исчезающие при подкислении раствора (парамагнетизм падает). С увеличением концентрации раствора эффект усиливается. По-видимому, в щелочных растворах нитрата при облучении образуются устойчивые промежуточные продукты превращения радикалов OH, стабилизированные, возможно, присутствием ионов нитрата и щелочи.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность В. В. Воеводскому, М. А. Проскурнину и Н. Я. Бубену за ценные указания.

Выводы

1. При помощи метода электронного парамагнитного резонанса получены данные, способствующие выяснению природы семи радикальных промежуточных продуктов радиолиза систем вода — нитрат, вода — глицерин, вода — этиловый спирт.

2. Проведено сопоставление кинетик образования конечных и промежуточных продуктов радиолиза системы NO^-_3—H_2O.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
7.X.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Шарпатый, В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, М., 1958, стр. 43.
2. Ю. Н. Молин, А. Т. Корицкий, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, **123**, 882, 1958.
3. А. Т. Корицкий, Ю. Н. Молин, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Высокомолекул. соединения, **1**, 1182, 1159.
4. Ю. Н. Молин, В. А. Шарпатый, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, **128**, 1224, 1959.

5. C. K. Yen, S. N. Foner, E. L. Cochran, V. A. Bowers, Phys. Rev., 112, 1169, 1958.
6. G. Stein, J. chim. phys., 52, 634, 1955.
7. L. H. Piette, R. C. Rempel, H. E. Weaver, J. Chem. Phys., 30, 1623, 1959.
8. R. Livingston, J. Chem. Educ., 36, 7, 346, 1959.
9. В. А. Шарпатый, В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, Докл. АН СССР, 124, 1279, 1959.
10. I. A. Kazarnowski, N. P. Lipichin, M. W. Tichomirow, Nature, 178, 100, 1956.

EMR SPECTRA AND THE RATE OF ACCUMULATION OF PRODUCTS FORMED DURING RADIOLYSIS OF FROZEN AQUEOUS SODIUM NITRATE SOLUTIONS

V. A. Sharpatyi and *Yu. N. Molin (Moscow)*

Summary

A number of intermediate radicals (NO_2, HNO_3^-) formed during irradiation of frozen aqueous sodium nitrite and nitrite solutions has been identified with the aid of an EMR assembly. The rate of accumulation and disappearance of these intermediates has been investigated under various conditions of irradiation (sodium nitrate concentration, temperature and pH). The effect of various additions (O_2, glycerine, ethyl alcohol, alkali) on the yield of radicals formed from the nitrate has been determined. In order to throw light on the mechanism of the radiolytic reduction of the nitrate ion a comparison has been made of the yields of radical and end products (NO_2^-, H_2, O_2^-) of the system in question.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 7

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЕТУЧЕГО ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ ДИЦИКЛОГЕКСИЛАМИННИТРИТА

И. Л. Розенфельд, М. Н. Полтева и В. П. Персианцева

За последние годы был предложен новый весьма эффективный метод защиты металлов от коррозии при помощи летучих ингибиторов [1—3]. Механизм действия летучих ингибиторов изучен слабо, что в значительной степени обусловлено отсутствием ряда физико-химических характеристик этих соединений.

Так как наиболее широко используемым ингибитором коррозии является дициклогексиламиннитрит (дицган), то было предпринято изучение физико-химических свойств дицгана, в частности давления пара.

Брутто-формула этого соединения ($C_{12}H_{24}N_2O_2$) была подтверждена рентгеноструктурным анализом*.

Экспериментальная часть

В данной работе для определения давления пара дицгана был выбран эффузионный метод Кнудсена. Принцип действия установки описан в работе [4]. Применявшиеся нами сосуды-испарители имели отверстия: $A_1 = 0{,}69 \cdot 10^{-4}$; $A_2 = 0{,}71 \cdot 10^{-3}$; $A_3 = 0{,}18 \cdot 10^{-2}$; $A_4 = 0{,}36 \cdot 10^{-2}$; $A_5 = 0{,}63 \cdot 10^{-2}$ и $A_6 = 0{,}74 \cdot 10^{-2}$ *см*^{2}; коэффициенты Клаузинга составляли соответственно: $K_1 = 0{,}76$; $K_2 = 0{,}91$; $K_3 = 0{,}94$; $K_4 = 0{,}95$; $K_5 = 0{,}967$ и $K_6 = 0{,}97$. Спиральные весы были изготовлены из Мо-проволоки толщиной 0,3 *мм*, которая навивалась на стальную оправку. Отжиг проволоки проводился в трубчатой печи в атмосфере аргона при 650—670° в течение 0,5 часа, после чего проволока медленно охлаждалась также в атмосфере аргона. Готовая спираль (две пружинки с числом витков соответственно 54 и 62) не давала остаточных деформаций при применявшихся нагрузках (0,6—0,7 *г*). Нагрузка 0,01004 *г* (калиброванный по эталонному рейтер) соответствовала растяжению для каждой из пружинок 0,793 и 0,866 *мм* по шкале катетометра (КМ-6).

Точность и надежность работы нашей установки проверялась на основании данных по измерению давления пара бензофенона, для которого эти измерения проведены в достаточно широком интервале температур целым рядом авторов. В табл. 1 сопоставляются наши данные по измерению давления насыщенного пара бензофенона и данные работ [5—7].

Как видно из этих сопоставлений, имеет место практически полное совпадение данных.

Так как расчет давления пара описываемым методом проводится по формуле, включающей молекулярный вес исследуемого соединения, то нами постулировалось, что дицган испаряется как индивидуальное соединение.

Бензофенон (кристаллы с т. кип. 48,7—49,0°) и дицган (кристаллы с т. пл. 179,5—180,0°) очищались путем многократной перекристаллизации из спирта. Чистота дицгана проверялась, кроме того, по элементарному анализу на С и Н: $C_{эксп} = 63{,}02\%$; $C_{теор} = 63{,}12\%$; $H_{эксп} = 10{,}34\%$; $H_{теор} = 10{,}59\%$.

В табл. 2 приведены данные по давлению пара для 3-, 7-, 8- и 10-кратно перекристаллизованных проб дицгана.

Как видно, лишь для 7—10-кратно перекристаллизованного дицгана наблюдается практически полное (в пределах ошибки опыта) совпадение данных.

Давление пара дицгана ранее было изучено в работе [8]. Эти данные существенно отличаются от наших (см. рисунок). Несовпадение данных

* Рентгеноструктурный анализ дицгана был проведен сотрудниками Ин-та элементоорганических соединений. Найдены следующие параметры кристаллической решетки дицгана: $a = 8{,}16 \pm 0{,}04$; $b = 8{,}56 \pm 0{,}04$; $c = 19{,}82 \pm 0{,}04$ Å; ф. гр. $P2_12_12_1$; $z = 4$.

Таблица 1

Давление пара бензофенона

(агрегатное состояние — кристаллы, стабильная форма) в *мм* рт. ст.×10⁴

t, °C	20,3	21,6	26,0	28,3	30,3	30,5	36,2	40,1	43,0	48,0					[5]
p	3,6	3,2	6,1	7,7	11,1	11,5	21,9	31,0	48,0	105,0					
t, °C	16,9	18,9	19,9	21,9	22,9	25,9	26,9	28,0	29,9	30,8	32,9	36,8	39,3	41,75	[6]
p	2,3	2,9	3,4	4,3	4,8	7,1	8,1	9,4	11,9	13,4 13,3	17,3	27,6 27,8	37,2	49,0	
t, °C	0	8	26	32											[7]
p	0,203	0,694	6,859 7,614	14,18											
t, °C	19,7	31,6	32,9	34,8	37,2	38,0	39,2	40,0	41,8	42,8	44,2	45,4	50,9		Наши данные
p	2,67	11,44	15,2	20,4	24,2	20,6	29,6	29,5	38,0	43,2	51,3	55,4	111,6		

Таблица 2

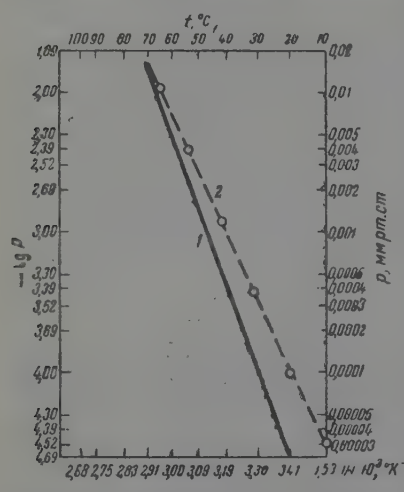
Давление пара дицгана

(агрегатное состояние — кристаллы) в *мм* рт. ст.×10⁴

t, °C	34,8	36,8	37,9	39,8	45,7	47,8	49,9	59,8	70,0		После трех перекристаллизаций
p	1,76	2,65	2,46	3,16	7,05	10,13	14,58	20,44	36,33		
t, °C	32,2	40,0	44,8	48,1	48,3	55,3	56,1	70,9			После семи перекристаллизаций
p	1,17	3,78	7,62	9,97	8,14	25,8	28,3	141,3			
t, °C	43,3	52,3	55,5	63,4							После восьми перекристаллизаций
p	5,99	18,3	28,6	49,7							
t, °C	35,2	36,1	36,5	39,7	43,6	48,3	50,3	56,5	59,8	65,8	После десяти перекристаллизаций
p	2,48	3,13	1,96	3,00	5,44	16,2	10,8	36,4	41,3	91,7	

объясняется не только меньшей точностью динамического метода, использованного в работе [8], но и, видимо, недостаточной чистотой самого дицгана, так как авторы этой работы пользовались препаратом со значительно более низкой т. пл. (154,4°).

Из полученных экспериментальных данных по давлению пара дицгана можно вычислить скрытую теплоту сублимации, пользуясь уравнением Клапейрона — Клаузиуса: $\ln p = -\sigma/RT + B'$ или $\lg p = -A/T + B$, где $A = \sigma/4{,}575$, по нашим данным $\lg p = -5530{,}7/T + 14{,}27$, откуда $\sigma = 4{,}575\,A$ или $\sigma = 4{,}575 \cdot 5530{,}7 = 25{,}3$ *ккал/моль*. Эта величина теплоты сублимации указывает на достаточно большую прочность кристаллической решетки молекулы дицгана, что и обусловливает низкое давление пара.

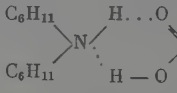


Давление насыщенного пара дицгана:
1 — наши данные, *2* — данные [8]

Для дальнейшего изучения строения дицгана по нашей просьбе Я. К. Сыркин и Е. А. Шотт-Львова [9] измерили дипольный момент этого соединения в разбавленном растворе в бензоле, оказавшийся равным $\sim 4D$. Эта величина слишком мала для того, чтобы считать дицган солеобразным соединением

$$(C_6H_{11})_2\overset{+}{N}H_2 \cdot (NO_2)^-.$$

На этом основании авторы [9] высказали предположение, что в разбавленном растворе имеется не соль, а молекулярное соединение амина с HNO_2 с двумя водородными связями:



Наличие молекулярного соединения в разбавленном растворе, как это следует из величины дипольного момента, позволяет предположить, что в парах дицган также состоит не из ионных пар, а из молекулярных комплексов.

Весьма важным является вопрос о строении дицгана в конденсированной фазе (кристалле или пленке, адсорбированной на поверхности). На основании измерения только дипольного момента дицгана в разбавленном растворе однозначно судить об этом не представляется возможным. Но, видимо, к указанному вопросу можно подойти, используя полученные в этой работе данные по теплоте сублимации. Если бы твердый дицган был построен из молекулярных комплексов такого же типа, как в разбавленном растворе, то теплота сублимации была бы невелика, так как между комплексами могут действовать лишь слабые ван-дер-ваальсовы силы. При этом индукционное взаимодействие не должно быть особенно велико, так как дицган содержит в основном неполяризующиеся насыщенные группировки. Сравнительно небольшой дипольный момент дицгана также не должен приводить к сильному ориентационному взаимодействию. Возможности использования водородных связей также реализованы в основном в самом молекулярном комплексе и не должны играть существенной роли во взаимодействии между молекулярными комплексами. Тот факт, что теплота сублимации имеет большое значение (~ 25 *ккал/моль*), позволяет предположить, что разрыв кристаллической решетки включает не только разрушение слабых ван-дер-ваальсовых сил, но и

сопровождается более глубокими изменениями. Не исключено, что твердый дицган состоит из ионов, которые испаряются, объединяясь в молекулярные комплексы.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность Я. К. Сыркину и М. Е. Дяткиной за интерес, проявленный к работе, и ценные советы.

Выводы

1. Методом Кнудсена определено давление насыщенного пара дицгана в интервале температур 35,2—65,8°, и на основании этого рассчитана величина скрытой теплоты сублимации.

2. Из сопоставления величин скрытой теплоты сублимации и дипольного момента сделано предположение о строении дицгана в парах.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
12.X.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Персианцева, И. Л. Розенфельд, Заводск. лаборатория, 24, 832, 1958.
2. К. А. Несмеянов, С. А. Гинцберг, Тр. Гос. н.-и. ин-та хим. промышленности, вып. 3, 26, Изд-во Росгизместпром, 1955.
3. A. Wachter, Mod. Packaging, 22, 147, 1948.
4. В. В. Серпинский, С. А. Войткевич, Н. Ю. Любошиц, Ж. физ. химии, 27, 1032, 1953.
5. В. В. Серпинский, С. А. Войткевич, Н. Ю. Любошиц, Ж. физ. химии, 30, 177, 1956.
6. K. Neuman, E. Wölker, Z. phys. Chem., 161 A, 33, 1932.
7. M. Volmer, P. Kirchhoff, Z. phys. Chem., 115, 233, 1925.
8. A. Wachter, T. Skei, N. Stillman, Corrosion, 7, 284, 1951.
9. Я. К. Сыркин, Е. А. Шотт-Львова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., №1, 139, 1960.

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE VOLATILE CORROSION INHIBITOR DICYCLOHEXYLAMINONITRITE

I. L. Rosenfel'd, M. N. Poltera and *V. P. Persiantseva (Moscow)*

Summary

The saturated vapor pressure of dicyclohexylaminonitrite(Dichan) has been destermined by Knuden's method over the temperature range 35.2—65.8°. On the basis of the results the latent heat of sublimation has been calculated. From a comparison of the latent heat of sublimation and the dipole moment a structure for Dichan in the vapor phase has been proposed.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

ВЛИЯНИЕ БОРНОГО АНГИДРИДА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ

А. Я. Кузнецов

Известно, что борный ангидрид является стеклообразующим окислом и широко используется в стеклоделии. Совместно с кремнеземом он образует основу так называемых боросиликатных стекол, которые обнаруживают ряд своеобразных свойств, в значительной мере обусловленных свойствами борного ангидрида.

Как известно, стекловидный B_2O_3 имеет низкую диэлектрическую проницаемость ($\varepsilon = 3{,}1$) и очень малую по сравнению с другими окислами электропроводность ($\varkappa_{20°C} \sim 10^{-23}$ *ом*$^{-1} \cdot$ *см*$^{-1}$, ср. для SiO_2 : $\varkappa_{20°C} = 10^{-19}$ *ом*$^{-1} \cdot$ *см*$^{-1}$). Эти свойства B_2O_3 особенно отчетливо проявляются в боратных стеклах. Электропроводность стекол простейших систем Me_2O — B_2O_3 и MeO — B_2O_3 при 250° примерно на 5—7 порядков меньше электропроводности стекол силикатных систем. Вычисленные по данным электропроводности [1—5] значения энергии диссоциации катиона в боратных стеклах значительно выше, чем в силикатных (табл. 1).

Таблица 1

Энергия диссоциации *E* катионов в силикатных и боратных стеклах

Катион	Боратные		Силикатные	
	стекло	*E*, ккал/моль	стекло	*E*, ккал/моль
Li^+	$LiO \cdot B_2O_3$	17	$Li_2O \cdot SiO_2$	12
Na^+	$Na_2O \cdot B_2O_3$	18	$Na_2O \cdot SiO_2$	13
K^+	$K_2O \cdot B_2O_3$	18	$K_2O \cdot SiO_2$	13
Ca^{2+}	$CaO \cdot B_2O_3$	32	—	—
Ba^{2+}	$BaO \cdot B_2O_3$	34	$BaO \cdot SiO_2$	26
Pb^{2+}	$PbO \cdot B_2O_3$	34	$PbO \cdot SiO_2$	27

Повышенные значения энергии диссоциации в случае боратов определяются следующими факторами: большой прочностью связей Me — O — B <, низкой диэлектрической проницаемостью, компактной упаковкой структурных элементов $BO_3(BO_4)$ в пространственной сетке. Последнее обстоятельство, вероятно, обусловлено тем, что, в отличие от других соединений (сульфатов, нитратов, фосфатов и силикатов), где только половина или меньше кислородных связей структурного элемента (SO_4, NO_3, PO_4,SiO_4) не насыщена и используется для соединения с другими структурными группами [6], в боратах на взаимное соединение элементов $BO_3(BO_4)$ расходуется больше половины кислородных связей (8 из 14). В этом случае, согласно воззрениям Полинга [6], следует ожидать образования очень прочной и компактной пространственной сетки. Диффузионное движение катиона в подобной среде затруднено, так как связано с большими энергетическими затратами. Наличие прочной пространственной сетки затрудняет ориентацию структурных элементов расплава при охлаждении и является, по-видимому, главной причиной трудной кристаллизуемости B_2O_3. Аналогичные закономерности наблюдаем и у боросиликатных стекол.

Замена кремнезема в силикатных стеклах по нашим измерениям сопровождается также значительным повышением энергии диссоциации катионов и уменьшением электропроводности (табл. 2). Одновременно боратные и боросиликатные стекла, как показали Н. П. Богородицкий и

Таблица 2

Изменение энергии диссоциации, объемной и поверхностной электропроводности силикатных стекол при введении B_2O_3

Стекло	E, ккал/моль	$\varkappa$, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$, при 250°	$\varkappa_S$, $см^{-1}$ при 20° и 90%-ной влажности
$Na_2O \cdot 2SiO_2$	14	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$Na_2O \cdot 0{,}5\ B_2O_3 \cdot 1{,}5\ SiO_2$	16	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
$Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$	18	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$Na_2O \cdot 2B_2O_3$	21	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-2}$

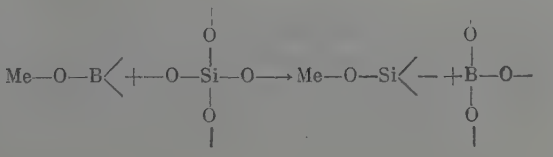
Г. И. Сканави, отличаются низкими диэлектрическими потерями и проницаемостью [7, 8]. Таким образом, борный ангидрид позволяет улучшить объемные диэлектрические свойства стекла и в настоящее время используется успешно при изготовлении стекол для электротехники.

Во влажной атмосфере на стекле конденсируются водяные пары и протекают реакции гидролиза , в результате которых на поверхности его возникает тонкий слой жидкого электролита [9].

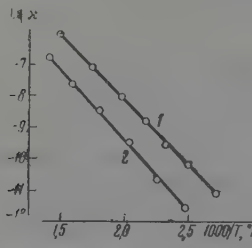
На химически неустойчивых стеклах образуется слой электролита с повышенной концентрацией продуктов гидролиза, и потому подобные стекла характеризуются высокой поверхностной проводимостью [9]. Вследствие хорошей растворимости B_2O_3 в воде и интенсивного гидролиза боратов боратные стекла имеют малую химическую устойчивость и высокую поверхностную проводимость. Наши опыты показали, что добавки в силикатное стекло различных количеств B_2O_3 также заметно повышают поверхностную проводимость (табл. 2). Следовательно, при введении в состав стекла B_2O_3 проявляются две тенденции: объемная электропроводность уменьшается, поверхностная — растет. Это своеобразное влияние борного ангидрида необходимо учитывать при создании новых стекол. Наиболее рационально при этом вводить в состав небольшие количества B_2O_3 (до 7 мол. %). Такие стекла достаточно устойчивы к воде, ибо присутствующие в структуре частицы борного ангидрида блокированы кремнеземом и малодоступны воде, поэтому поверхностная проводимость имеет низкое значение. Одновременно эти концентрации борного ангидрида уже заметно улучшают объемные диэлектрические свойства.

Переход борного ангидрида из тригональной координации в тетраэдрическую сопровождается аномальным изменением электропроводности. Как известно, введение в кремнезем возрастающих количеств щелочи вызывает монотонное увеличение электропроводности. В случае борного ангидрида первые добавки щелочи (до 5—7 мол. %) уменьшают электропроводность [1, 10], что обусловлено образованием структурных элементов BO_4 и возникновением более плотной упаковки этих элементов.

В боросиликатных стеклах наблюдается еще одна характерная особенность. Вводимый в стекло основной окисел при температурах выше 400° равновесно распределяется между кислыми окислами (SiO_2,B_2O_3). При повышении температуры равновесие смещается в сторону силикатов и протекают реакции типа:



При понижении температур реакции протекают в сторону образования боратов [11]. Термообработка таких стекол позволяет менять истинный химический состав их, увеличивая по желанию концентрацию силикатов или боратов [12]. Поскольку энергия диссоциации катионов в силикатах и боратах различна, представляется возможным путем термообработки менять электропроводность стекла. Наши опыты показали, что, как и следовало ожидать, выдерживание боросиликатного стекла при низких температурах (отжиг) увеличивает количество связей Me — O — B< и заметно снижает электропроводность (см. рисунок). Наоборот, закалка



Изменение электропроводности боросиликатного стекла (7% Na_2O; 23% B_2O_5; 70% SiO_2) при термообработке: *1* — закаленное от температуры 700°; *2* — отожженное при 520°

стекла от высоких температур, при которых реакции протекают в сторону повышения концентрации силикатов, вызывает 15—20-кратное увеличение проводимости. В обычных силикатных стеклах отжиг — закалка позволяет менять ее величину лишь в 3—5 раз [13].

Выводы

1. Введение в состав стекол борного ангидрида вызывает уменьшение объемной электропроводности; поверхностная проводимость при этом растет.

2. В процессе термообработки боросиликатных стекол наблюдается значительное изменение электропроводности.

Поступила
12.X.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Л. Мюллер, Б. И. Маркин, Ж. физ. химии, 5, вып. 9, 1934.
2. С. А. Щукарев, Р. Л. Мюллер, Ж. физ. химии, 1, 625, 1930.
3. А. Я. Кузнецов, Ж. физ. химии, 33, 1276, 1959.
4. Seddon, Tippet, J. Soc. Glass technol., 16, 450, 1932.
5. А. Я. Кузнецов, И. Г. Мельникова, Ж. физ. химии, 24, 1950.
6. Л. Полинг, Природа химической связи, Изд. НТЛ, М., 1947, 326.
7. Н. П. Богородицкий, И. Д. Фриоберг, Ж. техн. физ., 1937.
8. Г. И. Сканави, Ж. техн. физ., 1939.
9. А. Я. Кузнецов, Ж. физ. химии, 27, 657, 1953.
10. Р. Л. Мюллер, Ж. техн. физ., 25, 1955.
11. И. В. Гребенщиков, О. С. Молчанова Ж. общ. химии, 12, 588, 1942.
12. Л. А. Пафомова, Тр. ГОИ, 24, 1956.
13. А. Я. Кузнецов, Ж. физ. химии, 33, 1374, 1492, 1959.

EFFECT OF BORIC OXIDE ON THE ELECTROCONDUCTIVITY OF GLASSES

A. Ya. Kuznetsov (Leningrad)

Summary

Incorporation of boric oxide in glasses causes a decrease in bulk electroconductivity and an increase in surface electroconductivity. Significant changes in electroconductivity are observed during heat treatment of borosilicate glasses.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 7

ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ И ТЕПЛОТЫ СУБЛИМАЦИИ ОКИСЛОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. А. Медведев

Результаты многочисленных определений энергий диссоциаций и теплот сублимации * окислов щелочноземельных металлов, выполненных различными методами, приводят в ряде случаев к плохо согласующимся или противоречивым значениям. В настоящей работе рассмотрены эти измерения, причем результаты оригинальных измерений были полностью пересчитаны с использованием одних и тех же термодинамических данных. За исключением некоторых масс-спектрографических работ, результаты которых могут быть обработаны только по второму закону термодинамики, все остальные работы были пересчитаны с использованием третьего закона термодинамики по уравнению

$$\Delta H_0 = T\,(\Delta\varphi^*_T - R\ln K_p). \qquad (1)$$

Важным вопросом, возникающим при вычислении теплот сублимации на основании измеренных давлений паров, является состав продуктов диссоциации. С целью выяснения влияния диссоциации на получаемые величины теплот сублимации окислов щелочноземельных металлов нами были вычислены парциальные давления атомарных Be, Mg, Ca, Sr и Ba над соответствующими окислами в конденсированном состоянии. При выполнении этих расчетов использовались термохимические данные, приведенные в табл. 1, взятые, так же как и значения приведенных термодинамических потенциалов, из работы [1]. В качестве основных электронных состояний окислов щелочноземельных металлов приняты состояния $^1\Sigma$. Поэтому в результаты работ, в которых за основные состояния принимались $^3\Sigma$-состояния, были внесены соответствующие поправки.

В табл. 2 приведены результаты расчетов теплот сублимации на основании измерений давлений паров, выполненных различными авторами.

Таблица 1

Теплоты сублимации щелочноземельных металлов и теплоты образования их окислов в конденсированном состоянии (в *ккал/моль*)

Металл	$\Delta H_{0\,\text{субл}}$	Окисел	$\Delta H^\circ_{f_0}$	$\Delta H^\circ_{f_{298,15}}$
Be	77,0±0,5	BeO	—142,3	—143,1 ±1,0
Mg	35,0±0,2	MgO	—142,9	—143,84±0,1
Ca	42,1±0,2	CaO	—151,05	—151,79±0,21
Sr	39,2±0,8	SrO	—140,5	—141,1 ±2,0
Ba	42,9±1,5	BaO	—133,1	—133,4 ±2,0

* Энергии диссоциации D_0 окислов щелочноземельных металлов связаны с теплотами сублимации $\Delta H_{\text{субл}}$ простым соотношением

$$D_0(\text{MeO}) = \Delta H_{0\,\text{субл}}(\text{Me}) - \Delta H_{0\,\text{субл}}(\text{MeO}) - \Delta H^0_{f_0}(\text{MeO}_{\text{крист}}) + \Delta H^0_{f_0}(\text{O, газ})$$

Здесь $\Delta H^0_{f_0}$ — теплота образования (все величины отнесены к 0°K).

Таблица 2

Результаты определений теплот сублимации окислов щелочноземельных металлов методом Кнудсена, методом Лэнгмюра и методом определения температуры кипения

Метод, ссылка	Интервал температуры, °К	$\Delta H_{0\,субл}$, ккал/моль	D_0 ккал/моль	Примечания
		BeO		
Кнудсена [3]	2250—2413	—	—	$\lg p = -34230/T + 15{,}62 - 2\ \lg T$
Кнудсена [4] / Лэнгмюра [4]	2103—2573	—	—	$\lg p = -33240/T + 8{,}156$
		MgO		
Темп. кип. [5]	2723—2903	144	93	Учтено образование Mg
Кнудсена [6]	2040—2200	129	108	Учтено образование Mg
		CaO		
Лэнгмюра [8]	1617—1728	140	112	$\lg p = -27400/T + 7{,}25$* Учтено образование Ca(~65%)
		SrO		
Лэнгмюра [8]	1495—1635	128	111	$\lg p = -30700/T + 10{,}47$**. Учтено образование Sr(60—30%)
Лэнгмюра [9]	1290—1650	128±4	111	$\lg p = -23660/T + 4{,}258 + {}^1/_2 \lg T$ Учтено образование Sr(30—65%)
		BaO		
Лэнгмюра [8]	1223—1475	102,3±0,5	132,7	$\lg p = -19700/T + 5{,}99$
Лэнгмюра [12]	1200—1555	102,5±2	132,5	$\lg p = -26000/T + 10{,}56$
Кнудсена [13]	1200—1800	100,7±0,6	134,3	$\lg p = -19400/T + 5{,}75$

* В работе [5] приведено неверное уравнение $\lg = -27400/T + 6{,}80$.
** В работе [15] приведено неверное уравнение $\lg p = -30700/T + 10{,}24$.

Расчеты производились с учетом испарения не только окислов, но и соответствующих металлов и атомарного и молекулярного кислорода. Метод расчета изложен в работе [2]. В последнем столбце таблицы приведены найденные в оригинальных работах зависимости общего давления паров окислов (в атмосферах) от температуры.

Расчеты показали, что парциальные давления атомарного бериллия над твердой окисью бериллия равны или даже несколько превосходят найденные экспериментально в работах [3] и [4] общие давления паров окиси бериллия, что свидетельствует о практически полной диссоциации окиси бериллия при испарении. Поэтому результаты работ [3, 4] не могут служить для вычисления теплоты сублимации окиси бериллия.

Расчеты парциального давления атомов магния над твердой окисью магния показали, что диссоциация окиси магния протекает на 70%, если принять общее давление паров окиси магния, найденное в работе [5], и на 20—70% (в зависимости от температуры) по данным работы [6]. Результаты этих работ не могут считаться надежными вследствие восстановительных условий и ошибки в температурной шкале [7].

В условиях опытов Клаасена и Винеманса [8] по измерению давлений паров окиси кальция диссоциация происходит на 65%, что снижает точность значения теплоты сублимации. Измеренные авторами [8] и [9] давления паров окиси стронция оказались в хорошем соответствии. Степени диссоциации окиси стронция, вычисленные по данным [8], уменьшаются с ростом температуры от 60 до 30%, а по данным [9] — возрастают от 30 до 65%, что представляется более правильным. Значения теплоты субли-

мации SrO, вычисленные на основании этих работ, $\Delta H_0^\circ = 128$ *ккал/моль*, совпадают.

Как показали многочисленные масс-спектроскопические работы [10, 11], окись бария испаряется без диссоциации. Сравнение найденных в работах [8, 12, 13] давлений паров над окисью бария с результатами расчетов давлений паров бария над окисью бария также подтверждает отсутствие диссоциации. Вычисленные по данным [8,12,13] значения теплот сублимации BaO находятся в удовлетворительном соответствии. Придавая большее значение измерениям [13], проведенным методом Кнудсена, можно принять $\Delta H_0 = 101 \pm 1{,}5$ *ккал/моль* или $D_0(\mathrm{BaO}) = 134 \pm 3$ *ккал/моль*.

Результаты масс-спектрометрических исследований окислов щелочноземельных металлов приведены в табл. 3. В первом столбце указан тип

Таблица 3

Результаты измерений состава и давления паров окислов щелочноземельных металлов масс-спектрометрическим методом

Метод, ссылка	Интервал температуры, °K	Состав паров *	ΔH_0 субл, *ккал/моль*	D_0 *ккал/моль*
Кнудсена [14]	2000—2400	Be : BeO=230—60	171,9	106,4
Кнудсена [17]	1950	Mg : MgO>1000	145	92
Лэнгмюра [16]	1550—1800	Ca : CaO>50	174	78
Лэнгмюра [16]	1400—1750	Sr : SrO>50	154	84,7
Кнудсена [17]	2100	Sr : SrO>300	153	85,7
Лэнгмюра [16]	1150—1250	BaO	114,3	120,7
»	1260—1400	BaO	94,3	140,7
Лэнгмюра [10]	1173—1473	BaO	102	133,0
Кнудсена [11]	1530—1758	BaO	102	133,0

* Принято [18], что отношение ионизационных сечений Me : MeO= 1 : 1.

источника паров (кнудсеновская ячейка или открытая поверхность по Лэнгмюру). Как видно из таблицы, масс-спектрометрические измерения показывают, что испарение BeO, MgO, CaO и SrO происходит при глубокой диссоциации молекул окислов.

В работе [14] в парах окиси бериллия были обнаружены молекулы $(BeO)_2$, $(BeO)_3$, $(BeO)_4$, $(BeO)_5$ и $(BeO)_6$. Измеренные относительные интенсивности ионных токов Be^+, BeO^+, O^+ и O^+_2 позволили авторам вычислить значения констант равновесия диссоциации окиси бериллия и найти $D_0(\mathrm{BeO}) = 106{,}6 \pm 3$ *ккал/моль*.

В работе [16] не указаны значения теплот сублимации. Приведенные в таблице величины были вычислены нами по найденным в [16] зависимостям ионных токов CaO^+, SrO^+ и BaO^+ от температуры и пересчитаны к 0°K. При исследовании испарения окиси бария с платины автор [16] обнаружил, что при 1260°K на прямой $\lg I_{\mathrm{BaO}^+} - 1/T$ имеется точка перегиба. Поэтому в таблице приведены два значения теплоты сублимации.

В работе [17] исследовался состав продуктов испарения окиси магния и было найдено, что основным продуктом испарения является Mg и теплота испарения окиси магния больше 149,4 *кал/моль* (принимая за основное электронное состояние $^3\Sigma$). Пересчет этой величины, полагая основным электронное состояние $^1\Sigma$, приводит к значению, большему 145 *ккал/моль*. Авторы [17] получили для SrO значение теплоты сублимации 155,1 *ккал/моль* (или 151 *ккал/моль* для состояния ^1S). При 2100°K давление паров Sr над SrO составляет $4{,}2 \cdot 10^{-6}$ *атм*. Используя эту величину и найденное в работе [17] отношение ионных токов Sr^+ и SrO^+, можно найти, что парциальное давление окиси стронция в парах составляет $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ *атм* (предполагается [18], что отношение ионизационных сечений Sr : SrO =1 : 1).

Это значение соответствует теплоте сублимации окиси стронция 154,6 *ккал/моль*. Таким образом, из опытов [17] вытекает, что теплота сублимации окиси стронция равна 153 *ккал/моль* (средняя величина) и $D_0(SrO) = 84{,}7$ *ккал/моль*.

В отличие от других исследований, в работе [10] ионизация паров окиси бария производилась не ударом электронов, а на поверхности раскаленной вольфрамовой ленты. Авторы [10] нашли зависимость давления паров BaO от температуры и значение теплоты сублимации $\Delta H_{1327} = 89$ *ккал/моль* (или $\Delta H_0 = 94$ *ккал/моль*). Более точное значение теплоты сублимации $\Delta H_0 = 102$ *ккал/моль* может быть вычислено при помощи уравнения (1).

Детальное исследование состава и давления паров BaO масс-спектрометрическим методом было проведено в работе [11], в которой была найдена теплота сублимации 104 *ккал/моль*. Как было установлено в работах [16] и [11], основным источником ионов бария является процесс диссоциации BaO при ионизации. Имеющиеся в этих работах данные показывают, что примерно половина молекул BaO при ионизации диссоциирует. Внесение поправки на диссоциацию приводит к значению теплоты сублимации 102 *ккал/моль*.

Измерения энергий диссоциации окислов щелочноземельных металлов методом исследования равновесий в пламенах были впервые проведены в работе [19]. Этот метод заключается в определении парциальных давлений металлов в пламенах, для чего спектрометрически измеряются интенсивности резонансных линий. В табл. 4 приведены результаты исследований равновесий диссоциации окислов щелочноземельных металлов этим методом. В значения, полученные в оригинальных работах, внесены поправки с учетом более точных значений вероятностей электронных переходов [20].

Результаты измерений $D_0(MgO)$, полученные в работах [21] и [22], находятся между собой в хорошем соответствии. Ранее [23, 21] было показано, что значение $D_0(MgO)$, полученное в работе [19], ошибочно.

Данные по $D_0(CaO)$ и $D_0(SrO)$, полученные в [19] и [21], хорошо согласуются между собой. Результаты работы [21] представляются более надежными, так как в ней исследование проводилось в нескольких пламенах в более широком интервале температуры и парциальные давления атомарного кальция и стронция вычислялись двумя независимыми методами.

Как видно из табл. 4, результаты измерений $D_0(BaO)$ в [24] и [21] совпадают достаточно близко, однако в работе [19] была получена значительно меньшая величина.

Значения энергий диссоциации окислов щелочноземельных металлов могут быть оценены [21] методом линейной экстраполяции колебательных уровней энергии [25]: $D_0(BeO) = 90$; $D_0(MgO) = 76$; $D_0(CaO) = 94$; $D_0(SrO) = 84$; $D_0(BaO) = 157$ *ккал/моль*.

Как указывалось в работе [25], в случае окислов щелочноземельных металлов такой метод не дает надежных результатов. В работе [26] найдено значение $D_0(BeO) = 111$ *ккал/моль*, основанное на диссоциационном пределе $A^1\Pi$-состояния. Однако погрешность этой величины может составлять до $\pm$ 10 *ккал/моль*.

Сравнение значений энергий диссоциаций окислов щелочноземельных металлов, полученных различными методами, показывает, что между результатами измерений давлений паров и исследованиями равновесия в пламенах имеется общее достаточно хорошее соответствие. Однако результаты масс-спектроскопических исследований приводят во всех случаях, за исключением BaO, к резко отличным величинам. Можно полагать, что причина получения завышенных значений теплот сублимации в масс-спектроскопических исследованиях заключается в том, что авторы этих работ не учитывали диссоциации молекул окислов при испарении. Действительно, при исследовании наиболее устойчивого окисла BaO было

Таблица 4

Результаты измерений энергий диссоциации окислов щелочноземельных металлов методом исследования равновесий в пламенах

Пламя, ссылка	Интервал температуры, °К	D_0 (MeO), ккал/моль	ΔH_{298}, ккал/моль
	MgO		
C_2H_2 + воздух [19]	2410	120	117
C_2H_2 + воздух [22]	2366—2536	100±4	136,9
$H_2 + O_2$ [21]	3065		
$H_2 + O_2 + N_2$ [22]	1750—2400	102±2*	134,9
	CaO		
C_2H_2 + воздух [19]	2240—2430	133,2	139
$CO + O_2$ [21]	2965		
C_2H_2 + воздух [21]	2452—2562	114,9±4	137,3
$C_2H_2 + O_2$ [21]	3150—3210		
$H_2 + O_2$ [21]	3065		
	SrO		
C_2H_2 + воздух [19]	2240—2430	113,2	125,5
C_2H_2 + воздух [21]	2452—2575		
$C_2H_2 + O_2$ [21]	3080—3210	113,2±4	125,5
$H_2 + O_2$ [21]	3065		
$CO + O_2$ [21]	2965		
	BaO		
C_2H_2 + воздух [19]	2240—2430	129	106
C_2H_2 + воздух [24]		134,5	100,5
C_2H_2 + воздух [21]	2452—2562		
$C_2H_2 + O_2$ [21]	3080—3210	137±4	98
$H_2 + O_2$ [20]	3065		

* В работе [22] дано значение $D_{298}(MgO) = 98 \pm 2$ *ккал/моль* (97 *ккал/моль* при 0°К) для основного состояния $^3\Sigma$, приведенная в таблице величина отнесена к $^1\Sigma$-состоянию.

обнаружено [11, 16], что примерно половина ионов BaO^+ диссоциирует при ионизации. Поскольку прочность молекул MgO, CaO и SrO значительно меньше, чем BaO, то нужно полагать, что и ионы этих молекул будут менее стабильны по сравнению с ионом BaO^+. В таком случае диссоциация MgO^+, CaO^+ и SrO^+ должна протекать в еще большей степени, чем диссоциация BaO^+, и соотношения между измеряемыми ионными токами и давлениями паров окислов будут значительно более сложными, чем предполагается при проведении расчетов. Это замечание не относится к BaO [11], когда диссоциация при ионизации была сравнительно мала и могла быть достаточно точно учтена, и к BeO [14], когда были приняты специальные меры по устранению процесса диссоциации при ионизации.

Рассмотренные выше результаты определений теплот сублимации и энергии диссоциации окислов щелочноземельных металлов позволяют выбрать наиболее надежные значения этих величин (табл. 5). Значение D_0(BeO) принято на основании масс-спектрометрического исследования [14]. Величина, вычисленная [26] по диссоционному пределу $A^1\Pi$-состояния, находится с нею в удовлетворительном соответствии. Приведенные в таблице значения энергий диссоциации окислов магния и кальция основаны на результатах исследования равновесий в пламенах. Величины, вычисленные на основании измерений давлений паров, менее точны. Измерения давлений паров окиси стронция [8, 9] выполнены более точно, и поэтому при выборе значения энергии диссоциации SrO они учитывались наряду с результатами исследования равновесий в пламенах. Принятая величина является средней из результатов измерений этими методами.

Таблица 5

Значения теплот сублимации, энергий диссоциации и теплот образования газообразных окислов щелочноземельных металлов (в *ккал/моль*)

Окислы	$\Delta H_{0\text{субл}}$	D_0	$D_{298,15}$	$\Delta H^0_{f_0}$	$\Delta H^0_{f_{298,15}}$
BeO	171,9	106,4±3	107,4	30,2	30,2
MgO	135,9	101±2	102,0	— 7,0	— 7,1
CaO	137,1	115±4	115,9	—13,9	—14,2
SrO	126,7	112±2	112,9	—13,8	—14,2
BaO	101,0	134±3	134,9	—32,1	—32,6

Таблица 6

Состав продуктов испарения окислов щелочноземельных металлов (в *атм*)

T, °K	p_{MeO}	p_{Me}	p_O	p_{O_2}	Σp
			BeO		
1500	$3{,}46\cdot10^{-15}$	$5{,}95\cdot10^{-13}$	$5{,}57\cdot10^{-13}$	$1{,}93\cdot10^{-14}$	$1{,}17\cdot10^{-13}$
2000	$1{,}57\cdot10^{-10}$	$1{,}26\cdot10^{-8}$	$1{,}19\cdot10^{-8}$	$3{,}21\cdot10^{-10}$	$2{,}93\cdot10^{-8}$
2500	$6{,}95\cdot10^{-7}$	$1{,}39\cdot10^{-5}$	$1{,}23\cdot10^{-5}$	$7{,}32\cdot10^{-7}$	$2{,}76\cdot10^{-5}$
3000	$3{,}15\cdot10^{-4}$	$1{,}97\cdot10^{-3}$	$1{,}59\cdot10^{-3}$	$2{,}00\cdot10^{-4}$	$4{,}08\cdot10^{-3}$
			MgO		
1500	$2{,}57\cdot10^{-11}$	$2{,}03\cdot10^{-10}$	$3{,}67\cdot10^{-11}$	$8{,}29\cdot10^{-11}$	$3{,}49\cdot10^{-10}$
2000	$1{,}99\cdot10^{-6}$	$3{,}75\cdot10^{-6}$	$8{,}10\cdot10^{-7}$	$1{,}46\cdot10^{-6}$	$8{,}01\cdot10^{-6}$
2500	$1{,}57\cdot10^{-3}$	$1{,}27\cdot10^{-3}$	$3{,}15\cdot10^{-4}$	$4{,}80\cdot10^{-4}$	$3{,}64\cdot10^{-3}$
3000	$1{,}27\cdot10^{-1}$	$5{,}93\cdot10^{-2}$	$1{,}65\cdot10^{-2}$	$2{,}16\cdot10^{-2}$	$2{,}24\cdot10^{-1}$
			CaO		
1500	$5{,}97\cdot10^{-12}$	$4{,}72\cdot10^{-12}$	$3{,}34\cdot10^{-12}$	$6{,}85\cdot10^{-13}$	$1{,}47\cdot10^{-11}$
2000	$3{,}94\cdot10^{-7}$	$1{,}75\cdot10^{-7}$	$1{,}15\cdot10^{-7}$	$3{,}00\cdot10^{-8}$	$7{,}10\cdot10^{-7}$
2500	$2{,}74\cdot10^{-4}$	$9{,}15\cdot10^{-5}$	$5{,}84\cdot10^{-5}$	$1{,}65\cdot10^{-5}$	$4{,}40\cdot10^{-4}$
3000	$1{,}71\cdot10^{-2}$	$5{,}21\cdot10^{-3}$	$3{,}39\cdot10^{-3}$	$9{,}07\cdot10^{-4}$	$2{,}66\cdot10^{-2}$
			SrO		
1500	$1{,}07\cdot10^{-10}$	$4{,}50\cdot10^{-11}$	$1{,}55\cdot10^{-11}$	$1{,}48\cdot10^{-11}$	$1{,}82\cdot10^{-10}$
2000	$2{,}70\cdot10^{-6}$	$8{,}08\cdot10^{-7}$	$3{,}25\cdot10^{-7}$	$2{,}40\cdot10^{-7}$	$4{,}07\cdot10^{-6}$
2500	$1{,}05\cdot10^{-3}$	$2{,}71\cdot20^{-4}$	$1{,}23\cdot10^{-4}$	$7{,}42\cdot10^{-5}$	$1{,}51\cdot10^{-3}$
3000	$3{,}91\cdot10^{-2}$	$1{,}06\cdot10^{-2}$	$5{,}65\cdot10^{-3}$	$2{,}52\cdot10^{-3}$	$5{,}79\cdot10^{-2}$
			BaO		
1500	$1{,}69\cdot10^{-7}$	$4{,}56\cdot10^{-11}$	$1{,}56\cdot10^{-11}$	$1{,}50\cdot10^{-11}$	$1{,}69\cdot10^{-7}$
2000	$4{,}57\cdot10^{-4}$	$6{,}58\cdot10^{-7}$	$2{,}86\cdot10^{-7}$	$1{,}85\cdot10^{-7}$	$4{,}58\cdot10^{-4}$
2500	$3{,}13\cdot10^{-2}$	$1{,}58\cdot10^{-4}$	$8{,}61\cdot10^{-5}$	$3{,}59\cdot10^{-5}$	$3{,}15\cdot10^{-2}$
3000	$3{,}80\cdot10^{-1}$	$5{,}38\cdot10^{-3}$	$3{,}47\cdot10^{-3}$	$9{,}51\cdot10^{-4}$	$3{,}90\cdot10^{-1}$

Результаты измерений давлений паров окиси бария [8, 12, 13] находятся в хорошем соответствии между собою. Высокая устойчивость молекулы BaO в парах и, следовательно, отсутствие необходимости внесения поправок на диссоциацию делают эти измерения более точными по сравнению с измерениями давлений паров MgO, CaO и SrO.

Величины, полученные масс-спектрометрическим методом [10, 11], очень близко совпадают с полученными при измерениях давлений паров обычными методами. В наиболее точных исследованиях равновесий диссоциаций окиси бария в пламенах были получены несколько большие величины энергий диссоциаций. Как показали масс-спектрометрические измерения [14] при высоких температурах в парах окиси бария появляются

молекулы Ba_2O_2 и Ba_2O_3. Значительно роль молекулы Ba_2O_3 должна возрастать в условиях, когда имеется избыток кислорода. Наличие в пламенах Ba_2O_2 или Ba_2O_3 должно привести к завершению вычисляемых значений $D_0(BaO)$ по сравнению с истинными. Поэтому принятое значение $D_0(BaO)$ основано в первую очередь на результатах измерения давления паров как обычными, так и масс-спектрометрическими методами.

В табл. 6 приведены парциальные давления продуктов испарения окислов щелочноземельных металлов, вычисленные при помощи принятых значений энергии диссоциации и теплот сублимации. При проведении расчетов полагалось, что $p_{Me} = p_0 + 2p_{O_2}$.

Как видно из табл. 6, испарение окиси бериллия происходит в основном в виде атомов бериллия. При низких температурах окись магния испаряется в основном в виде атомов магния, но при высоких — в виде MgO. В парах окиси кальция при низких температурах Ca и CaO содержатся примерно в одинаковых количествах. При температурах 2500—3000°K давление CaO примерно вдвое превышает давление Ca. Окись стронция при всех температурах испаряется в основном в виде SrO. Испарение окиси бария при всех рассматриваемых температурах происходит почти исключительно в виде BaO.

Выводы

1. Рассмотрены экспериментальные данные по измерениям давлений паров и энергиям диссоциации окислов щелочноземельных металлов. Результаты оригинальных работ были полностью пересчитаны с учетом современных данных по термодинамическим свойствам щелочноземельных металлов и их окислов.

2. Показано, что результаты измерений теплот сублимации MgO, CaO и SrO масс-спектрометрическим методом приводят к ошибочным результатам вследствие диссоциации молекул этих окислов при ионизации.

3. Показано, что результаты измерений давлений паров методом Кнудсена и Лэнгмюра и результаты исследований равновесий в пламенах находятся в хорошем соответствии.

4. Выбраны наиболее надежные значения энергий диссоциации и теплот сублимации окислов щелочноземельных металлов.

Академия наук СССР,
Институт горючих ископаемых

Поступила
13.X.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Гурвич, Г. А. Хачкурузов, В. А. Медведев, И. В. Вейц, Г. А. Бергман, В. С. Юнгман, Н. П. Ртищева, Л. П. Куратова, А. А. Кане, Б. Ф. Юдин, Г. Н. Юрков, Б. И. Браунштейн, В. Ф. Байбуз, В. А. Квливидзе, Е. А. Прозоровский, Б. А. Воробьев, Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Изд-во АН СССР, М., 1961.
2. В. А. Медведев, Ж. физ. химии, **32**, 1690, 1958.
3. N. D. Erway, R. L. Seifert, J. Electrochem. Soc., 98, 83, 1951.
4. Л. П. Фирсова, Дис. Хим. ф-т МГУ, 1959.
5. O. Ruff, P. Schmidt, Z. anorgan. Chem., **117**, 172, 1921.
6. L. Brewer, R. F. Porter, J. Chem. Phys., 22, 1867, 1954.
7. Л. Бруэр, А. В. Сирси, Успехи химии, **27**, 966, 1958.
8. A. Claassen, C. F. Venemans, Z. physik, **80**, 345, 1933.
9. G. E. Moore, H. W. Struthers, J. Chem. Phys., **18**, 1572, 1950.
10. С. А. Щукарев, Г. А. Семенов, Ж. неорган. химии, **2**, 1217, 1957.
11. M. G. Inghram, W. A. Chupka, R. F. Porter, J. Chem. Phys., **23**, 2159, 1955.
12. G. Hermann, Z. phys. Chem., B**35**, 298, 1937.
13. J. P. Blewett, H. A. Liebhafsky, E. F. Hennely, J. Chem. Phys., **7**, 478, 1939.
14. W. A. Chupka, J. Berkowitz, C. F. Giese, J. Chem. Phys., **30**, 827, 1959.
15. K. K. Kelley, U. S. A., Bureau of Mines, Bulletin 383, Washington, 1935.
16. J. Pelchowith, Philips Res. Rep., **9**, 42, 1954.

17. R. F. Porter, W. A. Chupka, M. G. Inghram, J. Chem. Phys., 23, 1347, 1955.
18. J. W. Otvos, D. P. Stevenson, J. Amer. Chem. Soc., 78, 546, 1956.
19. L. Huldt, A. Lagerqvist, Arkiv fys., 2, 333, 1950.
20. Ю. И. Островский, Н. П. Пенкин, Л. Н. Шабанова, Докл. АН СССР, 120, 66, 1958.
21. И. В. Вейц, Л. В. Гурвич, Ж. физ. химии, 31, 2306, 1957; Ж. общ. химии, 1, 22, 1956.
22. E. M. Bulewicz, T. M. Sugden, Trans. Faraday Soc., 55, 720, 1959.
23. L. Brewer, Chem. Rev., 52, 1, 1953.
24. L. James, Thesis, Cambrige, 1954.
25. A. Gaydon, Proc. Phys. Soc., 58, 525, 1946.
26. A. Lagerqwist, Arkiv fys., 7, 473, 1954.

DISSOCIATION ENERGIES AND HEATS OF SUBLIMATION OF THE OXIDES OF ALKALINE EARTH METALS

V. A. Medvedev (Moscow)

Summary

Data on the heats of sublimation and dissociation energies of alkaline earth metal oxides reported in the literature were recalculated with the aid of equation (1) using the same thermodynamic functions. Vapor pressure measurements of the oxides were corrected for dissociation. Values obtained on the basis of vapor pressure and flame equilibria measurements are in good accord but mass spectrometry gave much lower values for the dissociation energies of MgO, CaO and SrO due to dissociative ionization. Recommended best values have been presented.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ЖИДКОСТЕЙ БЕСКОНТАКТНЫМ СПОСОБОМ

С. В. Усиков

Известные в литературе работы, связанные с применением бесконтактных способов для определения проводимости $\varkappa$ или диэлектрической проницаемости ε растворов, основываются на изменении относительных параметров: высокочастотной, активной или реактивной проводимостей или на изменении полной проводимости [1—6]. Поэтому устройства, работающие по указанному принципу, прежде чем использоваться для определения $\varkappa$ или ε, градуируются по эталонам измеряемой жидкости. Предлагаемый ниже метод измерения проводимости и диэлектрической проницаемости не является относительным.

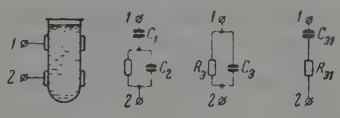


Рис. 1. Принципиальный вид ячейки с емкостной связью и ее эквивалентные схемы

Метод сводится к определению истинной проводимости и диэлектрической проницаемости, если известны активная проводимость и эквивалентная емкость ячейки.

Рассмотрим параллельную эквивалентную схему ячейки рис. 1, которая наиболее широко используется в практике измерений бесконтактным способом.

Полная проводимость ячейки для параллельной эквивалентной схемы запишется в следующем виде:

$$G = a + j\omega C_э, \tag{1}$$

где $a = 1/R_э$ — активная высокочастотная проводимость электрической системы, заключенной между электродами ячейки (рис. 1), $C_э$ — эквивалентная емкость ячейки.

Аналитическое выражение этих величин:

$$a = \frac{(1/R)\,\omega^2 C_1^2}{(1/R)^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2}, \tag{2}$$

$$C_э = \frac{(1/R^2)\,C_1 + \omega^2 (C_1 C_2^2 + C_2 C_1^2)}{(1/R^2) + \omega^2 (C_1 + C_2)^2}. \tag{3}$$

Предположим, что a и $C_э$ определены экспериментально. Тогда из совместного решения уравнений (2) и (3) относительно $1/R = \varkappa$ и C_2 находим:

$$\varkappa = \frac{\omega^2 C_1^2}{2a} + \sqrt{\left(\frac{\omega^2 C_1^2}{2a}\right)^2 - \omega^2 (C_1 + C_2)^2}, \tag{4}$$

$$C_2 = \frac{K_2}{2K_1} + \sqrt{\left(\frac{K_2}{2K_1}\right)^2 + \frac{K_3}{K_1}}, \tag{5}$$

где

$$K_2 = 1 + \frac{(C_1 - C_э)^2\,\omega^2}{a^2}, \qquad K_2 = \frac{(C_1 - C_э)\,\omega^2}{a^2} C_1 (2C_э - C_1) - 2C_1,$$

$$K_3 = C_1^2 \left(1 - \frac{(C_1 - C_э)\,\omega^2}{a^2} C_э\right).$$

Таким образом, если известны активная проводимость и эквивалентная емкость электрической системы, заключенной между электродами ячейки, то из аналитических выражений для них, представленных уравнениями (2) и (3), определяются истинные значения электропроводности и диэлектрической проницаемости.

Величины a и $C_э$ предлагается определять экспериментально. Чтобы понять, как это делается, следует обратиться к рис. 2, на котором показан отдельный резонансный контур, состоящий из параллельного соединения катушки индуктивности L_2, слабо связанной с катушкой индуктивности L_1, высокочастотного генератора, переменного конденсатора, лампового вольтметра и ячейки.

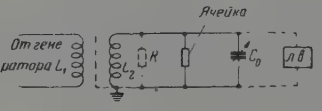


Рис. 2. Параллельный резонансный контур

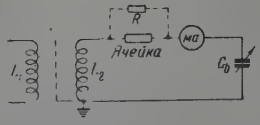


Рис. 3. Последовательный резонансный контур

Переменным конденсатором C_0 контур настраивается в резонанс. Отмечая напряжение на конденсаторе ламповым вольтметром при резонансе токов в контуре с отключенной и подключенной ячейкой, можно составить выражение для высокочастотной активной проводимости и эквивалентной емкости:

$$a = a_0 \frac{U_0 - U_1}{U_1} \qquad (6)$$

a_0 — проводимость контура с отключенной ячейкой при резонансе в цепи (рис. 2); U_0 — напряжение на конденсаторе при резонансе с отключенной ячейкой; U_1 — напряжение при резонансе с подключенной ячейкой

$$C = C_{01} - C_{02}, \qquad (7)$$

где C_{01} — значение емкости, отмеченное в момент резонанса без ячейки; C_{02} — значение емкости, отмеченное в момент резонанса с подключенной ячейкой.

Величина a_0 находится из уравнения

$$a = \frac{1}{R_2} \frac{U_2}{U_0 - U_2}, \qquad (8)$$

где R_2 — известное безындуктивное (например, керамическое) сопротивление; U_1 — напряжение при резонансе с подключенным параллельно конденсатору сопротивлением R_2.

Формулы (4) — (8) целесообразно использовать при измерении $\varkappa$ или ε жидкостей, сравнительно слабо проводящих электрический ток.

Рассматривая последовательное подключение ячейки с конденсатором рис. 3 (явление резонанса напряжений), аналогичным способом найдем выражения для проводимости и диэлектрической проницаемости, которые целесообразно использовать в случае анализа жидкостей, сравнительно хорошо проводящих электрическй ток. При этом эквивалентную схему ячейки представим в виде последовательного соединения эквивалентного сопротивления $R_{э1}$ и емкости $C_{э1}$ (рис. 1), выражения для которых имеют вид

$$R_{э1} = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C_2^2}, \qquad (9)$$

$$C_{э1} = \frac{1}{\frac{1}{C_1} + \frac{\omega^2 R^2 C^2}{1 + \omega^2 R^2 C_2^2}}. \qquad (10)$$

Как и прежде, полагаем $R_{э1}$ и $C_{э1}$ известными (определенными из опыта). Тогда из (9) и (10) имеем

$$\varkappa_1 = \frac{1}{2R_{э1}} + \sqrt{\left(\frac{1}{2R_{э1}}\right)^2 - \omega^2 C_2^2}, \tag{11}$$

$$C_2 = \frac{K_4}{K_5^2 R_{э1}^2 \omega^2 + 1}. \tag{12}$$

Здесь

$$K_4 = \frac{C_{э1} C_1}{C_1 - C_{э1}},$$

$$K_5 = \frac{C_{э1}^2 \cdot C_1^2}{(C_1 - C_{э1})^2}.$$

Значения $R_{э1}$ и $C_{э1}$ предлагается определять экспериментально следующим способом.

Переменным конденсатором C_0 контур рис. 3 настраивается в резонанс. Отмечая при резонансе напряжений токи в контуре с подключенной ячейкой и без нее, составим соответствующие выражения для $R_{э1}$ и $C_{э1}$:

$$R_{э1} = R_0 \frac{I_0 - I_1}{I_1}, \tag{13}$$

где I_0 — ток в контуре при резонансе напряжения без ячейки; I_1 — ток в контуре при резонансе с ячейкой; R_0 — активное сопротивление контура при резонансе без ячейки. Оно находится из выражения

$$R_0 = R_3 \frac{I_2}{I_0 - I_2}, \tag{14}$$

где I_2 — ток при резонансе с последовательно подключенным известным сопротивлением R_3 (ячейка отключена).

Эквивалентная емкость ячейки находится из выражения

$$C_3 = \frac{C_{э1} C_4}{C_{э1} + C_4} \tag{15}$$

(C_3 — емкость, необходимая для осуществления резонанса напряжения, в контуре рис. 3 на данной частоте без ячейки; C_4 — емкость конденсатора, подключенного последовательно с ячейкой).

Из выражения (15) вытекает:

$$C_{э1} = \frac{C_3 C_4}{C_4 - C_3}. \tag{16}$$

Пользуясь уравнениями (4) и (5) или (11) и (12), а также раствором с известной удельной проводимостью, можно определить постоянную ячейки

$$K = \frac{\varkappa_0}{\varkappa} \tag{17}$$

($\varkappa$ — проводимость раствора, определенная из опыта на основании выражений (4) или (11); $\varkappa_0$ — известная удельная проводимость этого же раствора).

Знание постоянной ячейки и использование вышеприведенных уравнений дает возможность находить удельные проводимости и диэлектрические проницаемости любых жидких сред.

Измерение диэлектрической проницаемости жидкости удобно производить тогда, когда электроды ячейки параллельны и расстояние между

ними меньше по сравнению с размерами сторон пластины электрода. Это дает право написать:

$$\varepsilon = C_2 4\pi K. \qquad (18)$$

В табл. 1 приводятся значения постоянной ячейки K, проводимости

Таблица 1

Опытно-расчетные значения K, $\varkappa$ и C_2 для водных растворов с различной концентрацией KCl и с известной удельной проводимостью. Частота электромагнитных колебаний $f = 5{,}2$ *Мгц*

c, *г-экв/л*	K, $см^{-1}$	C_2 пр.	$\varkappa$, $ом^{-1}$	$\varkappa_0$, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$
0,1	2,429	79,33	0,0051	0,01335
0,2	2,445	205,3	0,0101	0,02469
0,25	2,491	275,0	0,0109	0,02715
0,4	2,485	337,0	0,01747	0,04341

$$K = 2{,}452$$

$\varkappa$ и емкости C_2, пропорциональной диэлектрической проницаемости ε, определенные опытно-расчетным путем по формулам (4), (5) и (18) для водных растворов с различной концентрацией KCl и с известными удельными проводимостями. Концентрация растворов приводится в *г-экв/л*.

Таблица 2

H_2O, %	$\varkappa \cdot 10^{-8}$, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	$t°$, С	Δ, град.$^{-1}$
0,17	26,0	—15	0,017
	21,0	—30	
0,26	33,0	—15	~0,017
	16,0	—73	

Как видно из табл. 1, значения постоянной K для различных концентраций с достаточной степенью точности одинаковы и их разница относительно друг друга не превосходит 2,5%, что находится в пределах ошибки приборов, которые применялись при измерениях (в качестве индикатора служил катодный вольтметр типа ВКС-7[6]). При необходимости можно добиться более точного определения K, если во время опыта использовать ламповый вольтметр более высокого класса.

Описанным методом найден температурный коэффициент проводимости для жидкого HF с различной концентрацией воды.

Значение температурного коэффициента приводится в табл. 2.

Следует отметить, что формулами (4)—(8) можно пользоваться также для измерения $\varkappa$ жидкостей, хорошо проводящих электрический ток при соответствующей конструкции ячейки.

Выводы

Описан новый метод относительно быстрого и точного определения диэлектрической проницаемости и электропроводности жидкостей.

Государственный институт прикладной химии
Ленинград

Поступила
16.X.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии. Изд. иностр. лит., М., стр. 371.
2. Von F. Oehme u. M. Oehme, Z. Naturforsch., **b10**, 72, 1955.
3. M. Salamon, P. Svitok, Chemicky průmysl, **1**, 10, 1956 (чешский).
4. В. А. Зарипский, Д. И. Кошкин, Ж. аналит. химии, **10**, 1955.

5. В. А. Зарипский, Д. П. Мандельберг, Заводск. лаборатория, 1956.
6. Von F. Oehme, Chemic-Ingenieur-Tecnik, 29, 258, 1957.
7. А. М. Бонч-Бруевич, Применение электронных ламп в экспериментальной физике, Гостехиздат, М., 1956, стр. 35.

METHOD FOR THE CONTACT-FREE DETERMINATION OF THE CONDUCTIVITY AND DIELECTRIC CONSTANT OF LIQUIDS

S. V. Usikov (Leningrad)

Summary

A new method is described for determining the electroconductivity and dielectric constant of liquids. Values for the conductivity $\varkappa$, the capacity C_2, proportional to the dielectric constant ε and the cell constant K are given, calculated on the basis of experimental data. The question of eliminating calibration with standards of instruments for the contact-free analysis of liquids is also discussed.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 7

ИСПАРЕНИЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Б. П. Никонов и Н. Г. Отмахова

Настоящая работа поставлена в связи с интересом, который представляют халькогениды щелочноземельных металлов как термоэлектронные эмиттеры, работающие при высоких температурах. Измерения скорости испарения проделаны лишь для окислов щелочноземельных металлов [1—6]. Относительно сульфида бария имеются указания, что скорость его испарения меньше, чем окиси бария [7], а сведения по остальным веществам этой группы в литературе отсутствуют.

Экспериментальная часть

Методика. Измерение скорости испарения велось при помощи эффузионного метода. Конструкция прибора была аналогична описанной в работе [8]. Мишени изготовлялись из алюминия и имели форму, исключающую соприкосновения внутренней части ее, на которой происходила конденсация вещества с любой частью лампы при любом возможном положении мишеней. На мишень попадала только часть вещества, испаряющегося из камеры Кнудсена. Эта часть вырезалась из молекулярного потока диафрагмой и определялась по формуле, учитывающей конечные размеры эффузионного отверстия [9]:

$$\varphi_{1,2} = \frac{1}{2}\left\{1 + \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^2 + 4\left(\frac{h}{d_1}\right)^2 - \sqrt{\left[1 + \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^2 + 4\left(\frac{h}{d_1}\right)^2\right]^2 - 4\left(\frac{d_2}{d_1}\right)^2}\right\}$$

или по приближенной формуле

$$\varphi_{12} = d_2^2/(d_2^2 + 4h^2), \text{ когда } d_1 \ll d_2,$$

где d_1 — диаметр эффузионного отверстия; d_2 — диаметр диафрагмы; h — расстояние между ними.

Часть измерений была проведена на более простой конструкции прибора с меньшим числом мишеней, которые перемещались по направляющим траверзам. Конструкция эффузионной камеры в обоих случаях была одинакова и состояла из платинового или никелевого испарителя (99,98 Ni) с площадью эффузионного отверстия, не превышающей 3% общей поверхности испарения, вольфрамового изолированного нагревателя и системы экранов для выравнивания температуры в камере.

Измерения температур оптическим микропирометром в различных местах испарителя показали, что разница в температурах не превышает ошибок измерения. Температура испарителя измерялась Pt — PtRh-термопарой (10% Rh) с диаметром проволоки 100 μ и совпадала с пирометрической температурой отверстия испарителя. На дно испарителя наносилось 5—7 *мг* карбонатов, сульфатов или селенитов щелочноземельных металлов, содержащих радиоактивные Ba^{-140} или Sr^{-89}. Удельная активность исходных веществ обеспечивала надежное определение 10^{-8}—10^{-9} *г* вещества. Через часть приборов предварительно пропускался очищенный и осушенный водород (с точкой росы по воде) — 30° С и с содержанием кислорода $< 0{,}01\%$) при давлении 760 *мм* рт. ст., в котором сульфаты и селениты щелочноземельных металлов восстанавливались до соответствующих сульфидов и селенидов.

Сульфат бария прокаливался при 950—1000° в течение 20—25 мин., а селенит бария и стронция — при 600—620° в течение 30—40 мин. [10]. Затем водород откачивался, приборы прогревались при 450° в течение 2 час. Испарители обезгаживались при 700—1150° (BaO), 700—1300° (BaS) и 600—900° (BaSe, SrSe) в течение 30—40 мин. с выдержкой при самой высокой температуре около 2—5 мин. Давление остаточных газов в приборе не превышало $5 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. Затем распылялся газопоглотитель и прибор отпаивался.

Вещества испарялись в области температур 1100—1600° K в течение нескольких часов. Определение количества вещества, напылившегося на мишени, проводилось по методике, описанной в работах [11, 12].

Полнота конденсации (коэффициент аккомодации) веществ была проверена при помощи никелевого кольца, расположенного между мишенью и экранирующей ди-

афрагмой таким образом, чтобы на него могли попасть только частицы, несконденсировавшиеся на мишени. В случае испарения BaO его присутствие на кольце не было обнаружено, в то время как BaS, BaSe, SrSe попадали не только на кольцо, но и на другие детали прибора в количествах до 30% от общего количества вещества, испарившегося из камеры.

Коэффициент аккомодации для этих веществ не был определен и в нашей работе условно был принят равным единице.

Результаты эксперимента. На рис. 1 приведена зависимость скорости испарения окиси бария от температуры по данным разных авторов. Как видно из рисунка, данные, полученные в настоящей работе, удовлетворительно совпадают с данными работ [3] (1-й метод)

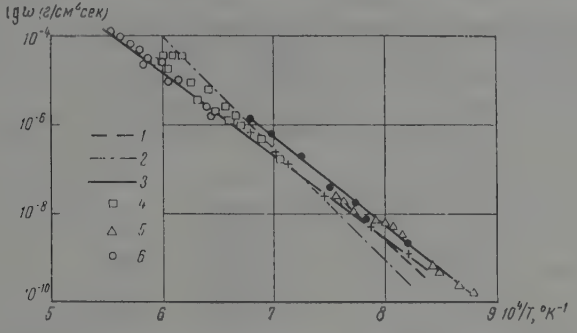


Рис. 1. Зависимость скорости испарения BaO от температуры по различным данным: *1* — [5]; *2* — [2]; *3* — [1] и [3] (2-й метод); *4* — [3] (1-й метод); *5* — [6]; *6* — наши данные

и [2] и несколько отличаются от измерений [1] и [3] (2-й метод). Это, вероятно, связано с различием в методах измерения температуры. В работах [1] и [3] (2-й метод) измерялась температура поверхности вещества, а во всех остальных работах — температура подложки, которая могла быть ниже на 15—25°.

Совместная обработка результатов, полученных в данной работе и [6], дает следующее выражение для скорости испарения окиси бария:

$$\lg w\ (г/см^2 \cdot сек) = 7{,}7 - 20\,000/T$$

и для давления пара:

$$\lg p\ (мм\ рт.\ ст.) = 9{,}6 - 20\,000/T.$$

Удовлетворительное совпадение значений скорости испарения, определенных методами Лэнгмюра и Кнудсена, а также измерения в области низких давлений паров, когда обратная конденсация практически исключена, позволяет коэффициент конденсации α принять равным единице и расчет давления паров вести по формуле

$$\alpha p = w\,(2\pi RT/M)^{1/2},$$

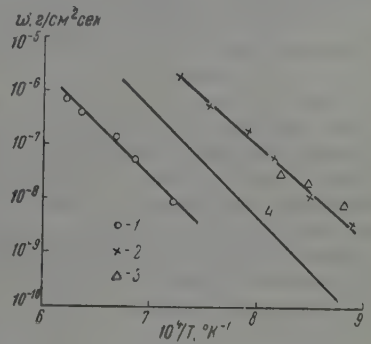


Рис. 2. Зависимость скорости испарения: *1* — BaS, *2* — BaSe; *3* — SrSe и *4* — BaO от температуры

где M — молекулярный вес; R — газовая постоянная; w — скорость испарения; T — абсолютная температура.

Такой расчет не совсем строг, так как имеем дело в случае испарения окиси бария с химической реакцией и сложным составом газовой фазы

Масс-спектрометрические исследования показывают [13—17], что окись бария испаряется в виде молекул BaO, Ba_2O, BaO_2, Ba_2O_2, Ba, O_2 и другие, но при этом основная доля приходится на молекулы BaO.

На рис. 2 приведена зависимость скорости испарения BaS, BaSe и SrSe от температуры. Из рис. 2 видно, что скорость испарения BaS примерно на порядок ниже, а BaSe на 1—1,5 порядка выше, чем скорость испарения окиси бария (рис. 1), и что скорости испарения SrSe и BaSe примерно совпадают. Уравнения скорости испарения, давления пара и другие результаты для этих веществ приведены в табл. 1 вместе с данными для окислов, бария, стронция и кальция.

Таблица 1

Скорость испарения и давление паров халькогенидов щелочноземельных металлов ММе(тв)⇄ММе (г)

Вещество	Скорость испарения $\lg w$, $г/см^2 \cdot сек$	Давление паров $\lg p$, *мм* рт. ст.	Теплота испарения λ, *ккал/моль*	Интервал температур, °К
CaO *	$8{,}16-\frac{27\,400}{T}$	$10{,}13-\frac{27\,400}{T}$	125	1600—1750
SrO **	$6{,}91-\frac{23\,660}{T}$	$8{,}7-\frac{23\,660}{T}$	108,2	700—1600
BaO	$7{,}7-\frac{20\,000}{T}$	$9{,}6-\frac{20\,000}{T}$	91,6	1100—1500
BaO ***	$6{,}56-\frac{18\,900}{T}$	$8{,}63-\frac{19\,400}{T}$	89	1200—1800
BaS	$6{,}1-\frac{19\,600}{T}$	$7{,}8-\frac{19\,600}{T}$	90	1400—1600
BaSe	$6{,}7-\frac{17\,100}{T}$	$8{,}3-\frac{17\,100}{T}$	78	1100—1400

* По [1]. ** По [4], достаточно близкие к [1]. *** По [3].

Особый интерес для понимания процессов активирования веществ, используемых в качестве термоэлектронных эмиттеров, представляет анализ продуктов испарения.

Исследования, проведенные в масс-спектрометре, показали, что, в отличие от окиси бария, окислы стронция и кальция в основном испаряются с диссоциацией на металл и кислород [15, 16].

К аналогичным выводам в отношении окиси стронция пришли авторы работы [4], которые сравнивали давление паров при испарении с расчетными данными для диссоциации соединения. Относительно состава паров других веществ данные в литературе отсутствуют. Нами были проделаны аналогичные расчеты реакции диссоциации всех халькогенидов щелочноземельных металлов с использованием стандартных термохимических данных [18, 19]. Величины энтропии веществ, для которых табличные данные отсутствовали, были подсчитаны по формуле работы [20]. Расчет изобарно-изотермического потенциала велся по приближенной формуле [21]

$$\Delta F_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 - T\,\Delta S_{T_0}^0.$$

Константа равновесия реакции

$$\text{ММе (тв)} \rightleftarrows \text{М (г)} + \text{Ме (г)} \qquad (1)$$

вычислялась по формуле

$$\lg K_p = -\Delta F_T^0 / R\,T,$$

а давление паров:

$$p_{\text{М}} = p_{\text{Ме}} K_p^{1/2}.$$

Расчет давления паров по реакции (1), если оба продукта переходят в газовую фазу, дает наинизшие возможные давления при испарении вещества. Реальное давление паров, вычисленное по скорости испарения, может быть таким же, как и расчетное, или более высоким. Это означает также, что в газовой среде присутствует значительная доля связанных молекул.

В табл. 2 приведены результаты расчета.

Таблица 2

Давление паров диссоциации халькогенидов щелочноземельных металлов MMe (тв) ⇄ M (г) + Me (г)

Вещество	Давление паров lg p, мм рт. ст.	Температура (°K) для $p = 10^{-6}$ (мм рт. ст.)		Вещество	Давление паров lg p мм рт. ст.	Температура (°K) для ($p = 10^{-6}$ (мм рт. ст.)	
		диссоциация, p_M	испарение, p_{MMe}			диссоциация, p_M	испарение, p_{MMe}
CaO	$10{,}1 - \frac{28\,100}{T}$	1740	1700	BaS	$9{,}8 - \frac{22\,000}{T}$	1390	1410
SrO	$9{,}96 - \frac{26\,100}{T}$	1640	1590	CaSe	$9{,}8 - \frac{18\,500}{T}$	1170	—
BaO	$9{,}7 - \frac{25\,700}{T}$	1640	1300	SrSe	$9{,}7 - \frac{18\,200}{T}$	1150	1180
CaS	$9{,}9 - \frac{23\,500}{T}$	1480	—	BaSe	$9{,}7 - \frac{18\,000}{T}$	1150	1180
SrS	$9{,}8 - \frac{21\,200}{T}$	1340	—				

Сравнение значений в двух последних колонках табл. 2 показывает, что для CaO, SrO, BaS, SrSe, BaSe разница в температурах составляет 20—50°, что лежит в пределах возможных ошибок расчета или эксперимента. Это означает, что сульфид бария, селениды бария и стронция так же, как и окислы кальция и стронция испаряются преимущественно с диссоциацией на атомы.

Таким образом, из всех рассмотренных соединений только окись бария испаряется преимущественно в виде молекул BaO, остальные соединения диссоциируют на атомы. Вероятно, испарение сульфидов кальция и стронция, а также селенида кальция будет идти с диссоциацией на атомы. В этом случае давление паров при испарении можно определить из расчетных данных табл. 2.

Выводы

1. Скорости испарения окиси бария, сульфида бария и селенида бария выражаются уравнениями, приведенными в табл. 1 и 2.

Скорости испарения селенида бария и селенида стронция примерно одинаковы.

2. Соединения BaS, BaSe, SrSe так же, как и SrO и CaO, испаряются с диссоциацией на атомы; BaO испаряется в виде связанной молекулы.

Поступила
16.X.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Claasen, C. F. Veenemanes, Z. Phys., 80, 342, 1933.
2. G. Herrman, Z. phys. Chem., 35, 298, 1937.
3. I. P. Blewett, H. A. Liebhafcky, E. F. Hannelly, J. Chem. Phys., 7, 478, 1939.
4. G. E. Moore, H. W. Allisson, I. D. Strasers, J. Chem. Phys., 18, 1572, 1950.
5. W. F. Leverton, W. G. Shepherd, J. Appl. Phys., 23, 787, 1952.
6. Б. П. Никонов, Тр. НИИ МРТП, 1 (29), 3, 1956.
7. W. Grattidge, H. John, J. Appl. Phys., 23, 1145, 1952.

8. R. I. Ackermann, P. W. Gilles, R. I. Thorn, J. Chem. Phys., 25, 1089, 1956.
9. С. Н. Шорин, Теплопередача, Госстройиздат, 1952, стр. 225.
10. Б. П. Никонов, Л. Я. Смоктий, Ж. неорган. химии, 5, 1899, 1960.
11. Ан. Н. Несмеянов и др. Практическое руководство по радиохимии, Госхимиздат, 1956.
12. Л. Н. Вагин, Н. Г. Отмахова, М. К. Сафонова, Электроника, № 3, 111, 1959.
13. R. H. Plumlee, L. R. Smith, J. Appl. Phys., 21, 811, 1950.
14. L. T. Aldrich, J. Appl. Phys., 22, 1168, 1951.
15. I. Pelchowitch, Philips Res. Repts, 9, 42, 1954.
16. P. W. Bickel, L. V. Holroyd, J. Chem. Phys., 22, 1793, 1954.
17. M. G. Ingram, W. A. Chupka, R. F. Porter, J. Chem. Phys., 23, 2159, 1955.
18. Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949.
19. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, N. Y., 1952.
20. K. K. Kelley, U. S. Bur. Min. Bull., № 350, 1932.

VAPORIZATION OF THE CHALCOGENIDES OF ALKALINE EARTH METALS

B. P. Nikonov **and** ***N. G. Otmakhova*** *(Fryazino)*

Summary

The vaporization rates of barium oxide and sulfide and of barium and strontium selenides have been measured. The results obey the equations:

$$\text{BaO}\ \lg W(g/cm^2\cdot\text{sec}) = 7.7 - \frac{20\,000}{T}$$

$$\text{BaS}\ \lg W\ (g/cm^2\cdot\text{sec}) = 6.1 - \frac{19\,600}{T}$$

$$\text{BaSe}\ \lg W(g/cm^2\cdot\text{sec}) = 6.7 - \frac{17\,100}{T}$$

It has been found that the vaporization rates of strontium and barium selenides are practically identical and that vaporization of the above alkaline earth metal chalcogenides, excepting barium oxide, takes place with dissociation into atoms.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ ОКИСИ БОРА В ИНТЕРВАЛЕ 1000—2200 К°

Р. М. Красовицкая, П. Б. Кантор, Л. С. Кан, В. В. Кандыба, Л. М. Куцына и Е. Н. Фомичев

В статье изложены результаты измерения энтальпии и теплоемкости окиси бора (B_2O_3) в жидкой фазе.

Термодинамические свойства B_2O_3 ранее изучались в работах [1—5].

Исследованный нами препарат B_2O_3 был изготовлен Всесоюзным научно-исследовательским институтом метрологии им. Д. И. Менделеева. Он содержал следы магния (0,01—0,02%) и воды.

Для сушки окиси бора была применена следующая методика: препарат в платиновой ампуле помещался в вакуумную печь. При давлении $\sim 10^{-2}$ *мм* рт. ст. препарат медленно, в течение 7—8 час., нагревался до 600—700°. При этой температуре ампула с веществом выдерживалась около 5 час. Вначале наблюдалось пузырение и выползание расплавленного вещества из ампулы. Нагревание продолжалось до полного прекращения пузырения и выползания вещества. После этого препарат нагревался до 1000° в течение одного часа. Полученный образец имел вид прозрачного бесцветного стекла.

Масса каждого образца составляла величину порядка 10 *г*.

Измерения энтальпии окиси бора были проведены в массивном калориметре с изотермической оболочкой классическим методом смешения на высокотемпературной вакуумной установке [6, 7, 8].

Калориметр представлял собой алюминиевый блок (30 *кг*), на боковой поверхности которого размещен платиновый термометр сопротивления; в осевом канале блока находился медный цилиндр с нагревателем для градуировки калориметра с приемной гильзой для ампулы с образцом. Массивный блок заключался в металлический герметичный сосуд, соединенный с вакуумной системой установки. Сосуд с блоком был окружен двойной водяной оболочкой (с массой воды порядка 150 *кг*), температура которой автоматически поддерживалась равной $25 \pm 0{,}05°$.

Вся система термостатирования обеспечивала постоянство температуры на массивном блоке с точностью до 0,001—0,002°.

Измерение подъема температуры калориметра производилось при помощи термометра сопротивления пятидекадным термометрическим мостом с точностью порядка 0,001°.

Нагревание образца осуществлялось в высокотемпературной вакуумной печи, расположенной над калориметром. Печь состояла из электрического нагревателя (в виде графитовой трубы длиной 600 и диаметром 45 *мм*), окруженного рядом коаксиальных цилиндрических экранов, изготовленных из графита, тантала, молибдена и стали.

Исследуемый образец помещался в ампулу и подвешивался в печи в «верхнем блоке», который имел форму опрокинутого стакана и служил для выравнивания температуры образца.

Температура образца измерялась при помощи образцовой платинородий-платиновой термопары до 1500°К и оптического пирометра типа ЭОП-51 [9] 1-го разряда.

Визирование ампулы производилось через кварцевое окно в стенке печи, призму полного внутреннего отражения и отверстие в донышке оболочки ампулы. Диаметр отверстия в оболочке был равен 2 *мм* при глубине полости 30 *мм*, что обеспечивало «черноту» полости, близкую к единице.

Градуировка всей оптической системы (пирометр, призма и кварцевое окно) производилась при помощи специальной образцовой температурной лампы; на время градуировки эта лампа помещается в центре печи на место образца.

Погрешность измерения исходной температуры образца не превосходит 0,1% до 1700°К и 0,3% — до 2300°К.

Вакуумная система позволяла производить откачку установки при нагревании до остаточного давления $\sim 10^{-4}$ *мм* рт. ст.; на время опыта установка заполнялась аргоном при давлении 15—20 *мм* рт. ст.

Выбор материала для ампул производился на основании исследования физико-химического взаимодействия между окисью бора и соответствующими материалами. Определение взаимодействия производилось методом рентгено-структурного анализа.

Для интервала температур до 1650 °К в качестве материала для ампул была применена платина; исследования показали, что при этих температурах взаимодействия пáры B_2O_3 + Pt не наблюдалось. Платиновые ампулы с образцом герметично заваривались.

На основании проведенных аналогичных исследований взаимодействия окиси бора с молибденом, танталом и вольфрамом для высокотемпературных измерений теплоемкостей в качестве материала для ампул был выбран молибден.

Ввиду технологических трудностей изготовления цельнотянутых или сварных молибденовых ампул последние изготовлялись из листового молибдена со швами «взакрой». Так как наличие шва не позволяло получить идеальной герметичности, для уменьшения потерь расплавленного B_2O_3 применялись двойные ампулы, вставленные одна в другую, со смещенными на 180° швами и с двойными крышками.

Заполнение платиновых и молибденовых ампул чистым просушенным B_2O_3 производилось в атмосфере аргона в специальной зарядной камере.

При измерениях до 1600°К нагревание образцов велось при заполнении печи аргоном под давлением 15—20 *мм* рт. ст. При более высоких температурах для предотвращения выкипания окиси бора давление аргона в печи повышалось до 600—700 *мм* рт. ст.

Значения теплосодержания и теплоемкости стеклообразной окиси бора были определены до температуры $\sim$ 2150°К.

Теплосодержание пустых ампул, а также теплопотери при падении ампулы из печи в калориметр, принятые при определении теплосодержания окиси бора, были определены методом сбрасывания «пустых» платиновых и молибденовых ампул.

Результаты измерения энтальпии приведены в таблице.

T, °К	$H_T - H_{298,16}$, кал/моль	T, °К	$H_T - H_{298,16}$ кал/моль
1015	19 131	1796	43 040
1075	21 010	1865	45 090
1109	21 910	1878	45 430
1134	22 830	1898	46 290
1240	25 720	1917	46 850
1394	30 390	1952	47 790
1463	32 680	2011	49 510
1519	34 200	2088	51 650
1645	38 080	2100	52 610
1652	38 590	2128	53 300
1721	40 520	2154	53 780

На основании экспериментальных данных были получены следующие интерполяционные уравнения:

$$H_T - H_{298,16} = 30{,}54\,T - 11920 \text{ кал/моль}, \quad (1)$$

$$C_p = 30{,}54 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} \ (1000 - 2150^\circ \text{ K}). \quad (2)$$

Средняя квадратичная погрешность отклонения экспериментальных данных по энтальпии от расчетных составляет 0,42%.

Полученные в настоящей работе значения энтальпии в пределах 1% совпадают со значениями, рекомендованными в работах [3. 4].

Выводы

Определены теплоемкость и энтальпия B_2O_3. Зависимость энтальпии и теплоемкости от температуры выражается уравнениями (1) и (2).

Институт мер и измерительных приборов

Поступила
17.X.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Thomas, J. Parks, J. Phys. Chem., 7, 35, 1934.
2. I. C. Southard, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3147, 1941.
3. Э. Н. Родигина и К. З. Гомельский, Отчет Свердловского филиала ВНИИМ, 1956.
4. K. Kelley, Contributions to the data of theor. Metallurgy, X, 1949.
5. Н. К. Воскресенская и Е. Н. Бонашек, Изв. сектора химии, ИОНХ, 26, 111, 1955.
6. П. Б. Кантор, А. Н. Кисель, Е. Н. Фомичев, Укр. физ. ж., 5, 359, 1960.
7. П. Б. Кантор, Р. М. Красовицкая, А. Н. Кисель, Физика металлов и металловедение, 10, 835, 1960.
8. В. В. Кандыба, П. Б. Кантор, Р. М. Красовицкая, Е. Н. Фомичев, Докл. АН СССР, 131, 566, 1960.
9. В. В. Кандыба, Измерит. техника, 1, 36, 1956.

DETERMINATION OF THE ENTHALPY AND HEAT CAPACITY OF BORON OXIDE B_2O_3 FROM 1000 TO 2200° K

R. M. Krasovitskaya, P. B. Kantor, L. S. Kan, V. V. Kandyba, L. M. Kutsina and *E. N. Fomitchev (Kharkov)*

Summary

The results of enthalpy measurements of boron oxide in the liquid state are described. Measurements were carried out in a high temperature vacuum container of a massive isothermal calorimeter. The temperature of the container was measured with the aid of high-precision optical pyrometer EOP-51 with an accuracy of ± 2° up to 2000° K. From the experimental data equations were derived for the enthalpy and heat capacity of boron oxide. The values of enthalpy are in agreement with those of other authors to 1%.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

О СТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ОКИСИ АЗОТА В РАЗРЯДЕ

III. К ВОПРОСУ О РОЛИ ЭЛЕКТРОДНОГО ПЯТНА В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

А. Н. Мальцев, Е. Н. Еремин и В. С. Мартемьянов

Полученные ранее равновесно-стационарные концентрации окиси азота $[\%\ NO]_\infty$ при синтезе ее из воздуха в высокочастотном факельном разряде (10, 1% [1]), а также в тлеющем разряде обычного переменного тока в широком (5,6% [2]) и узком (11,3% [3]) реакторах значительно превышают термодинамически возможные концентрации [4]. Это нашло свое объяснение в специфическом действии разряда, которое определяется прежде всего высоким уровнем электронной температуры, намного превышающей молекулярную.

Остается все еще неясным вопрос — насколько равноценны по своей химической продуктивности зоны разрядов — приэлектродные области и положительный столб. Этому вопросу и посвящено настоящее исследование.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в циркуляционной установке, описанной в [2]. Электрическая схема и методика исследования были аналогичны приведенным в статье [2]. Реактор представлял собой кварцевую трубку диаметром 20 *мм* с вертикально расположенными электродами на расстоянии 57 *мм* и был устроен так, что поступающий в него газ, пройдя зону разряда, выходил через электродное пятно в канал верхнего электрода. Верхний электрод имел съемный латунный наконечник полусферической формы (диаметр канала 1,4 *мм*, длина канала 17 *мм*).

Экспериментальные данные. Была изучена зависимость стационарных концентраций $[\%NO]_\infty$ от силы тока (50—700 *ма*) для давлений 50, 100, 200, 300 и 400 *мм* рт. ст. (рис. 1). На том же рисунке даны кривые $[\%\ NO]_\infty - i$, полученные в широкой трубке для воздуха [2]. Из сопоставления полученных данных с широким реактором видно, что ход кривых для 50 и 100 *мм* рт. ст. одинаков до 400 *ма*, а для 200, 300 и 400 *мм* рт. ст. сходство имеет место лишь до 100 *ма*. Однако кривые в условиях настоящих опытов при 50 и 100 *мм* рт. ст. не достигают предельных значений, но продолжают монотонно повышаться и при силах тока более 400 *ма*. Предельные значения не были достигнуты и при давлениях 200, 300 и 400 *мм* рт. ст., но в этих случаях монотонное повышение кривых имеет место после прохождения максимумов. Вообще же после 400 *ма* кривые расходятся веерообразно с ростом силы тока, причем чем ниже давление, тем выше лежит кривая. Особенно сильно веерообразное расхождение кривых видно на рис. 2, где дана зависимость $[\%\ NO]_\infty$ от ip (сила тока $\times$ давление). Только при малых ip наблюдается хорошее совпадение кривых всех давлений, как это было найдено и для широкого реактора [2]. В широком реакторе, однако, при больших ip совпадали кривые для наименьших давлений (50—100 *мм*). Здесь же этого не наблюдается.

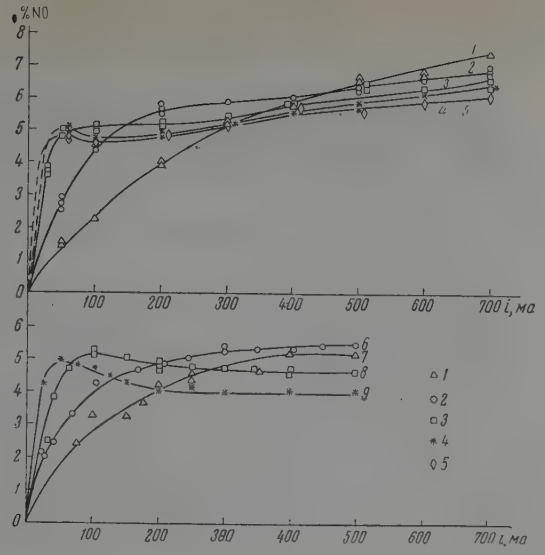


Рис. 1. Зависимость стационарной концентрации окиси азота от силы тока: *1*—50, *2*—100, *3*—200, *4*—300, *5*—400 *мм* рт. ст. Кривые *6*, *7*, *8*, *9* относятся к широкому реактору [2]

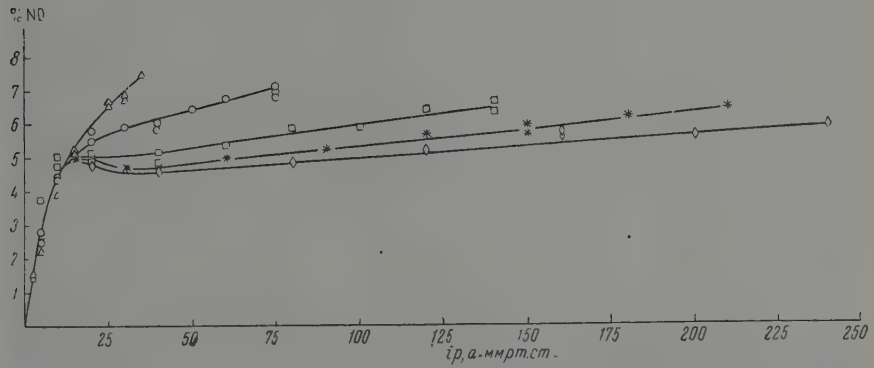


Рис. 2. Зависимость стационарной концентрации окиси азота от переменной ip. Обозначения те же, что и на рис. 1

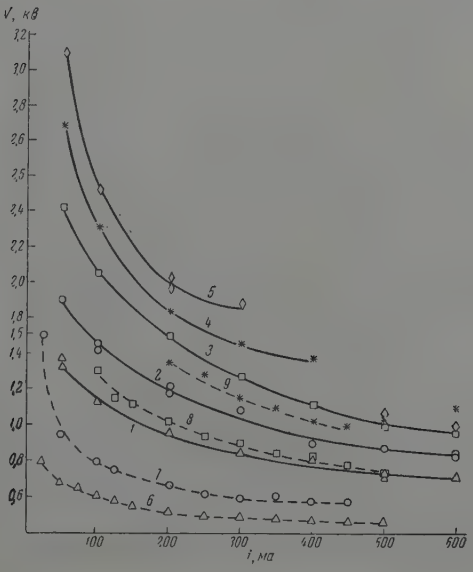


Рис. 3. Вольтамперные характеристики: кривые *1*, *2*, *3*, *4*, *5* — для изученного случая, кривые *6*, *7*, *8*, *9* — для широкого реактора. Обозначения те же, что и на рис. 1

На рис. 3 дана зависимость напряжения горения разряда от силы тока для всех изученных давлений (кривые *1—4*) и показана та же зависимость для широкого сосуда (кривые *5—8*), найденная в [2]. Типичный характер падающих вольт-амперных характеристик сохраняется в обоих случаях.

Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, кривые $[\%NO]_\infty - i$ (рис. 1) для 50 и 100 *мм* рт. ст. до 400 *ма*, а для 200 и 300 *мм* рт. ст. до 100 *ма* имеют качественное сходство с кривыми для широкого реактора. Для других сил тока кривые для всех давлений обнаруживают подъем. Таким образом, на кривых $[\%NO]_\infty - i$ наблюдаются как бы две области. Первая из них, имеющая аналог в широкой трубке, отражает, по-видимому, процессы образования NO, идущие преимущественно в положительном столбе. Вторая же область, начиная с 100 *ма* для 200, 300 и 400 *мм* рт. ст. и для 50 и 100 *мм* рт. ст. после 400 *ма*, как можно предположить, показывает, что образование окислов азота идет не только в положительном столбе, но и в особенности в электродном пятне. Здесь наблюдаем как бы суммарное действие положительного столба и электродного пятна, причем роль последнего возрастает с ростом силы тока.

Чем же можно объяснить возрастание роли электродного пятна с увеличением силы тока? Изученный нами разряд можно считать нормальным тлеющим разрядом, так как расстояние между электродами и свободная поверхность электродов были достаточно большими, чтобы не наступил переход в аномальный тлеющий разряд.

При проведении опытов было замечено, что электродное пятно пространственно растет, «растекаясь» по электроду при увеличении силы тока. Было также видно, что поток газа, выходя из зоны разряда, втягивал пятно в канал электрода; при этом отчетливо наблюдалась граница окислившегося участка электрода. При малых силах тока окислившийся участок электрода даже не перекрывал отверстие электрода, окислы металла в канале электрода были почти незаметны и располагались у самого входа в канал. По мере возрастания силы тока окислы металлов охватывали весь наконечник и все глубже и интенсивней покрывали канал электрода. При силах тока 500, 600 и 700 *ма* образование окислов металла в канале наконечника было настолько интенсивным, что канал приходилось прочищать после каждых двух опытов. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что с ростом силы тока поверхность пятна так разрасталась, что при больших силах тока пятно заполняло весь канал, тем более, что этому способствовал поток газа. Таким образом, с ростом силы тока приэлектродное пятно развивалось и пространственно. Градиент потенциала в области катодного падения, как известно, намного превышает градиент потенциала в положительном столбе. Поэтому можно считать, что в электродном пятне, представляющем область катодного падения потенциала, разность электронной и молекулярной температур достигает максимального значения для всей зоны разряда, если учесть к тому же, что охлаждение электродов способствует снижению молекулярной температуры вблизи электродов. Если предположить,что электрическая активация находится в прямой зависимости от разности между электронной и молекулярной температурами разряда, то можно считать, что активационные процессы в электродном пятне протекают наиболее интенсивно и вследствие этого в нем концентрация NO достигает наиболее высоких значений. Это наблюдалось в работе [1] для факельного разряда. В то же время еще в [5] отмечалось, что образование окислов азота происходит преимущественно в положительном столбе, объясняя это тем, что объем газа, поступающий в приэлектродную область, ничтожно мал по сравнению с объемом газа, прошедшим через положительный столб.

В наших опытах газ, покидая зону разряда, проходил через электрод-

ное пятно. При малых силах тока оно было еще слабо развито и не покрывало всего отверстия наконечника. Естественно поэтому предположить, что полученные концентрации окислов азота при малых силах тока соответствуют главным образом их концентрациям в положительном столбе.

По мере роста силы тока электродное пятно развивалось, при этом все большая часть газа проходила через него. Нельзя, однако, утверждать, что при высоких силах тока образование NO определяется действием лишь одного электродного пятна. Во-первых, вполне вероятно, что через центральную часть канала электрода в систему поступал газ также и из положительного столба разряда. Во-вторых, так как мы работали с переменным током, то полярность электрода менялась 50 раз в секунду, и поэтому за половину времени горения разряда газ выходил из положительного столба, если не считать образования NO за счет анодного падения потенциала, имеющего, как известно, сравнительно малый градиент. Следовательно, даже при самых высоких силах тока мы имели дело, по-видимому, с суммарным воздействием положительного столба и катодного пятна на образование окиси азота. Однако роль электродного пятна настолько значительна, что его действие способно прекратить эффект термического разложения окислов азота, наблюдавшееся в широком реакторе для давлений 200 и 300 *мм* рт. ст. при силах тока выше 100 *ма* (см. рис. 1 и [2]).

Расхождение кривых при больших силах тока можно объяснить, по-видимому, следующими причинами. С одной стороны, с увеличением давления уменьшается значение E/p, которое служит мерой электронной температуры в разряде. С другой стороны, с увеличением давления возрастает плотность тока в электродном пятне и, следовательно, возрастает молекулярная температура. Таким образом, уменьшение разности электронной и молекулярной температур с ростом давления ведет к уменьшению $[\%\ NO]_\infty$.

Выводы

1. Изучена зависимость стационарных концентраций окиси азота от силы тока при синтезе ее из воздуха в тлеющем разряде при давлениях 50, 100, 200, 300 и 400 *мм* рт. ст. при выходе продуктов реакции из зоны разряда через узкий (1,4 *мм*) канал в электроде (через электродное пятно).

2. Максимальные стационарные концентрации NO были получены для изученных давлений при силе тока 700 *ма*, причем больший выход, как правило, соответствовал меньшему давлению и при 50 *мм* рт. ст. был равен 7,5%. С ростом силы тока ожидается дальнейшее повышение процента NO.

3. Сопоставлены полученные кривые $[\%\ NO]_\infty - i$ с зависимостью стационарных концентраций от силы тока для широкого реактора [2]. Предположено, что ход кривых $[\%\ NO]_\infty - i$ указывает на наличие на них двух областей, отражающих степень участия в образовании окислов азота положительного столба и электродного (катодного) пятна при различных силах тока.

4. Показано, что электродное (катодное) пятно играет существенную роль в образовании NO при силах тока выше 100 *ма*.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
20.X.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Мочалов, Докторская дисс., Казань, 1953
2. Е. Н. Еремин и А. Н. Мальцев, Ж. физ. химии, **30**, 1616, 1956.
3. А. Н. Мальцев, Е. Н. Еремин, И. Н. Воробьева, Ж. физ. химии, **33**, 1959.
4. Е. Н. Еремин и А. Н. Мальцев, Ж. физ. химии, **30**, 1179, 1956.
5. W. Holwech, Z. Elektrochem., **16**, 369, 1910.

STEADY STATE CONCENTRATIONS OF NITRIC OXIDE IN THE DISCHARGE.

III. THE PART PLAYED BY THE ELECTRODIC SPOT IN THE FORMATION OF NITROGEN OXIDES IN THE GLOW DISCHARGE

A. N. Mal'tzev, E. N. Eremin and *V. S. Martem'yanov (Moscow)*

Summary

The dependence of the steady state concentrations of nitric oxide upon the current strength has been determined on synthesis of the oxide in the glow discharge at 50, 100, 200, 300 and 400 mm Hg pressures, the reaction products being removed through a narrow (1.4 mm) orifice in the electrode (electrodic spot). Maximum steady state concentrations of NO at the above pressures were obtained at a current of 700 ma, greater yield, as a rule, being obtained at lower pressure; the yield at 50 mm Hg was 7.5%. Further increase in yield may be expected with increase in current. The (%NO)∞— i curves have been compared with the steady state concentrations as function of current strength for a wide reactor (2). The shape of the (%NO) — i curves shows the presence of two regions which are believed to reflect the degree of participation of the positive column and the electrodic (cathodic) spot in the formation of nitrogen oxides at various current strengths. It has been shown that the electrodic (cathodic) spot plays an important part in NO formation at current strengths above 100 ma.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

ВЛИЯНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ НАПРАВЛЕНИЯ ТОКА НА КОНЦЕНТРАЦИОННУЮ ПОЛЯРИЗАЦИЮ

Н. Т. Кудрявцев, Р. Ю. Бек и М. Р. Тарасевич

В последнее время в гальваностегии большое внимание уделяется процессам, протекающим при периодическом изменении направления тока (реверсии тока). В ряде работ отмечается, что реверсия тока в некоторых случаях существенно влияет на кристаллическую структуру и качество электролитических осадков [1—5], а также позволяет интенсифицировать процессы электроосаждения металлов [2, 3, 5].

Снижение концентрационной поляризации при реверсии тока объясняется [2, 3, 5] обогащением приэлектродного слоя ионами осаждаемого металла при протекании тока в обратном направлении.

В то же время периодическое изменение направления тока приводит к частичному растворению осажденного металла, и, следовательно, скорость осаждения за счет этого должна падать.

Если отношение времени катодного и анодного включения тока обозначить через $k = \tau_к / \tau_а$, то снижение скорости процесса будет пропорционально $(A_к k - A_а) / (k + 1)$, где $A_к$ — выход по току в катодный промежуток времени, $A_а$ — выход по току в анодный промежуток времени.

Если катодный и анодный выходы по току равны 100%, то снижение скорости процесса будет пропорционально $(k - 1) / (k + 1)$.

Таким образом, при электролизе реверсивным током с рабочей плотностью тока $D_р$ и отношением времени катодного и анодного импульса, равным k, скорость электролиза будет определяться не плотностью тока $D_р$, а величиной $D_р\ (k - 1) / (k + 1)$, которую назовем эффективной плотностью тока при реверсии тока: $D_{эф} = D_р\ (k - 1) / (k + 1)$.

Поскольку при реверсии тока скорость электроосаждения металла определяется величиной $D_{эф}$, а не рабочей плотностью тока $D_р$, то представляло интерес сравнить величины концентрационной поляризации при электролизе постоянным током при плотности тока D с величиной концентрационной поляризации при электролизе реверсивным током с такой же эффективной плотностью тока $D_{эф} = D$, т. е. при равных скоростях осаждения металла.

Экспериментальная часть

Для периодического изменения направления тока использовалась схема (рис. 1), позволяющая получать прямоугольные импульсы тока с частотой до 3000 пер./мин. при постоянной величине k. Зависимость силы тока и потенциала от времени электролиза регистрировалась при помощи шлейфового осциллографа МПО-2.

Измерение потенциалов производилось в следующих растворах:

№ 1. $AgNO_3$ — 0,05M, $NaNO_3$ — 1M, pH = 1.

№ 2. $K_3[Fe(CN)_6]$ — 0,2 M, $K_4[Fe(CN)_6]$ — 0,2 M, Na_2SO_4 — 1 M.

Как указывается в литературе [7—11], поляризация в этих системах является преимущественно концентрационной.

При изучении поляризации в растворе азотнокислого серебра платиновый катод и платиновый электрод сравнения покрывались серебром из цианистой ванны на толщину 10 μ. Оба электрода помещались в исследуемый раствор.

Изучение поляризации в растворе № 2 производилось на чистом платиновом электроде с платиновым электродом сравнения.

Величины катодной поляризации находились по максимальному значению катодного импульса и по среднему значению, которое определялось измерением площади, ограниченной кривой поляризации и нулевой линией поляризации за время одного периода $\tau_к + \tau_а$. При каждом значении частоты переключения тока измерения во всех случаях начинали через 2 мин. после включения тока, когда поляризация достигала установившегося значения.

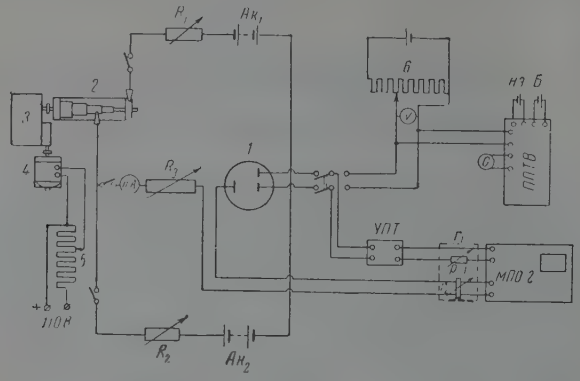


Рис. 1. Схема измерения потенциала электрода при периодическом изменении направления тока: $Ак_1$ и $Ак_2$ — аккумуляторы; R_1, R_2 и R_3 — магазин сопротивления; *1* — электролитическая ячейка; *2* — контактор; *3* — редуктор; *4* — электромотор постоянного тока; *5* — реостат; *6* — калибровочное устройство; *УПТ* — усилитель постоянного тока; МПО-2 — осциллограф

В растворе № 1 ($AgNO_3$ — 0,05 *М*, $NaNO_3$ — 1*М*, pH = 1) было изучено влияние реверсии тока на величину катодной поляризации при $k = 16{,}4$ и 6,39 и температурах 30 и 50°. Частота переключения изменялась от 2 до 2900 переключений в мину-

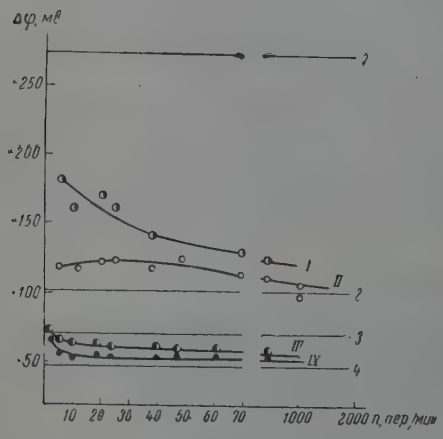


Рис. 2. Зависимость катодной поляризации Δφ от частоты переключения *n* в растворе, содержащем 0,05 *М* $AgNO_3$, 1 *М* $NaNO_3$; pH = 1; $k = 16{,}4$. Величины поляризации при электролизе постоянным током: *1*—при $D_к = 0{,}5$ *а/дм²*, $t = 30°$; *2* — при $D_к = 0{,}44$ *а/дм²*, $t = 30°$; *3* — при $D_к = 0{,}5$ *а/дм²*, $t = 50°$; *4* — при $D_к = 0{,}44$ *а/дм²*, $t = 50°$. Величины поляризации при электролизе реверсивным током (средние): *II* —при $k = 16{,}4$, $D_р = 0{,}5$ *а/дм²*, $D_{эф} = 0{,}44$ *а/дм²*, $t = 30°$, *IV* — при $k = 16{,}4$, $D_р = 0{,}5$ *а/дм²*, $D_{эф} = 0{,}44$ *а/дм²*, $t = 50°$. Величины поляризации при электролизе реверсивным током (максимальные): *I* —при $k = 16{,}4$ $D_р = 0{,}5$ *а/дм²*, $D_{эф} = 0{,}44$ *а/дм²*, $t = 30$; *III*— при $k = 16{,}4$, $D_р = 0{,}5$ *а/дм²*, $D_{эф} = 0{,}44$ *а/дм²*, $t = 50°$

ту. Серебро осаждали во всех случаях при $D_р = 0{,}5$ *а/дм²*. При этом для $k = 6{,}39$ имеем $D_{эф} = (k - 1)/(k + 1) = 0{,}36$ *а/дм²*, для $k = 16{,}4$ будет $D_{эф} = 0{,}44$.

Предварительно были сняты осциллограммы $e - \tau$ при электролизе постоянным током (без реверсии) при $D = D_р$ и $D = D_{эф}$.

Установлено, что без реверсии тока при 30° и $D = D_р = 0{,}5$ *а/дм²* на катоде образуется рыхлый губчатый осадок. При плотности постоян-

ного тока, соответствующей эффективной плотности реверсивного тока $D = D_{эф} = 0{,}36$ *а/дм²*, и той же температуре серебро осаждается в виде

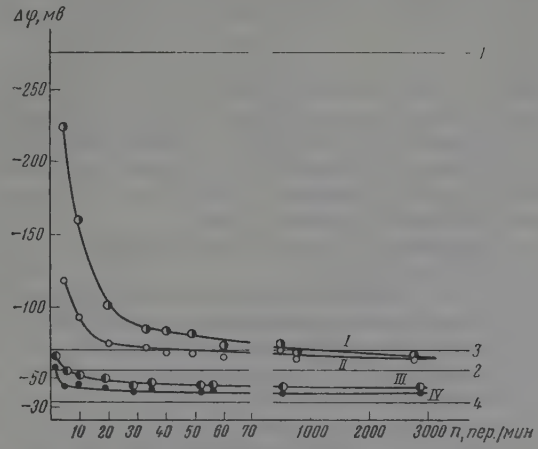


Рис. 3. Зависимость катодной поляризации Δφ от частоты переключения n в растворе, содержащем 0,05 *М* $AgNO_3$, 1 *М* $NaNO_3$; pH = 1; $k = 6{,}39$. Величины поляризации при электролизе постоянным током: *1* — при $D_к = 0{,}5$ *а/дм²*, $t = 30°$; *2* — при $D_к = 0{,}36$ *а/дм²*, $t = 30°$; *3* — при $D_к = 0{,}5$ *а/дм²*, $t = 50°$; *4* — при $D_к = 0{,}36$ *а/дм²*, $t = 50°$. Величины поляризации при электролизе реверсивным током (средние): *II* — при $k = 6{,}39$, $t = 30°$; $D_р = 0{,}5$ *а/дм²*, $D_{эф} = 0{,}36$ *а/дм²*; *IV* — при $k = 6{,}39$, $t = 50°$; $D_р = 0{,}5$ *а/дм²*, $D_{эф} = 0{,}36$ *а/дм²*. Величина поляризации при электролизе реверсивным током (максимальные): *I* — при $k = 6{,}39$, $t = 30°$; $D_р = 0{,}5$ *а/дм²*, $D_{эф} = 0{,}36$ *а/дм²*; *III* — при $k = 6{,}39$, $t = 50°$; $D_р = 0{,}5$ *а/дм²*, $D_{эф} = 0{,}36$ *а/дм²*

плотного осадка. При 50° серебро осаждается в виде компактного осадка как при $D = D_{эф} = 0{,}36$ *а/дм²*, так и при $D = D_р = 0{,}5$ *а/дм²*.

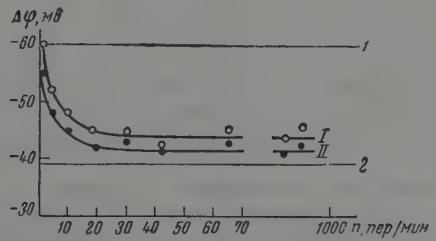


Рис. 4. Зависимость катодной поляризации Δφ от частоты переключения n в растворе, содержащем 0,2 *М* $K_3[Fe(CN)_6]$, 0,2 *М* $K_4[Fe(CN)_6]$ и 1*М* Na_2SO_4, $t = 30°$. Величины поляризации при электролизе постоянным током: *1* — при $D_к = 0{,}5$ *а/дм²*; *2* — при $D_к = 0{,}36$ *а/дм²*. Величины поляризации при электролизе реверсивным током (средние): *II* — при $k = 6{,}39$; $D_р = 0{,}5$ *а/дм²*; $D_{эф} = 0{,}36$ *а/дм²*. Величины поляризации при электролизе реверсивным током (максимальные): *I* — при $k = 6{,}39$, $D_р = 0{,}5$ *а/дм²*, $D_{эф} = 0{,}36$ *а/дм²*

При периодическом изменении направления тока (30°, $k = 6{,}39$, $D_р = 0{,}5$ *а/дм²*) при малых частотах переключения (до 10 переключений

в минуту) на катоде образуется губка. При этом на катодной ветви осциллограмм наблюдается сначала быстрый подъем кривой, а затем медленное нарастание поляризации и, наконец, снова быстрый рост потенциала. Такой ход кривой, очевидно, можно объяснить тем, что при малых частотах переключения тока (до 10 пер./мин.) концентрация ионов серебра в прикатодном слое снижается настолько, что достигается предельный ток диффузии ионов серебра. В этих условиях на катоде образуется губка.

При увеличении числа переключений тока выше 10 пер./мин. на катоде осаждается плотный осадок серебра и вид осциллограмм изменяется. После начального быстрого увеличения поляризации наблюдается плавный подъем потенциала. Как видно, в этом случае предельный ток диффузии ионов серебра не достигается.

При 50° даже при низких частотах переключения тока серебро осаждается в виде плотного осадка.

Описанные явления наблюдаются также и при отношении времени катодного включения к времени анодного включения $k = 16{,}4$.

На рис. 2 и 3 приведены максимальные и средние значения катодной поляризации в зависимости от частоты переключения тока при $k = 16{,}4$ и 6,39 и температурах 30 и 50°.

Для того чтобы исключить влияние на катодную поляризацию изменения поверхности катода, аналогичные исследования были проведены в растворе, содержащем 0,2 M $K_3[Fe(CN)_6]$, 0,2 M $K_4[Fe(CN)_6]$ и 1 M Na_2SO_4 на платиновом электроде. Зависимость катодной поляризации от частоты переключения тока (рис. 4) имеет тот же характер, как и в азотнокислых растворах серебра.

Обсуждение результатов

Как видно (рис. 2—4), концентрационная поляризация в расторах № 1 и 2 при всех температурах и отношениях времени катодного и анодного включения тока с увеличением частоты переключения до 60 пер./мин. резко уменьшается. Дальнейшее увеличение частоты переключения тока слабо влияет на величину концентрационной поляризации.

Однако при частоте переключения меньше 60 пер./мин. концентрационная поляризация в случае реверсии тока значительно выше концентрационной поляризации при электролизе постоянным током (без реверсии) с плотностью тока $D = D_{эф}$. Таким образом, при одинаковых средних скоростях осаждения металла электролиз реверсивным током при частоте переключений, меньшей 60 пер./мин., сопровождается более высокой концентрационной поляризацией, чем электролиз постоянным током.

При частоте переключения тока, превышающей 60 пер./мин., величины концентрационной поляризации при электролизе постоянным и реверсивным током при равных средних скоростях осаждения металла ($D = D_{эф}$) близки по величине.

Указанные зависимости можно было бы объяснить следующим образом. При электролизе реверсивным током убыль металла в приэлектродном слое частично компенсируется за счет диффузии ионов металла из объема раствора и за счет обратного растворения осадка в анодные промежутки времени. Однако последнее препятствует диффузии ионов металла из объема раствора к электроду, причем в тем большей степени, чем дальше успеет продвинуться фронт диффузии ионов растворяющегося металла от поверхности катода, т. е. чем более длителен анодный промежуток времени, т. е. чем меньше частота переключения тока при постоянном k.

С увеличением частоты переключения тока влияние растворения осадка в анодные промежутки времени на диффузию ионов из объема электролита будет уменьшаться, в результате чего концентрационная поляризация будет снижаться, приближаясь по величине к концентрационной поляризации при электролизе постоянным током с $D = D_{эф}$

Таким образом, поскольку при одинаковых скоростях осаждения металла катодная поляризация при электролизе реверсивным током не уменьшается, то с точки зрения этого фактора нельзя рассматривать реверсию тока как средство интенсификации гальванических процессов.

Выводы

1. Исследовано влияние периодического изменения направления тока на концентрационную поляризацию в растворах азотнокислого серебра и эквимолярной смеси $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4(Fe(CN)_6]$ при частоте переключения тока от 2 до 3000 пер./мин., K = 6,39 и 16,4 и температурах 30 и 50°.

2. При одинаковых скоростях осаждения металла электролиз реверсивным током при частоте переключения, меньшей 60 пер./мин., сопровождается более высокой концентрационной поляризацией, чем электролиз постоянным током.

3. Концентрационная поляризация при электролизе реверсивным током сильно зависит от частоты переключения и уменьшается с увеличением последней, приближаясь к величине поляризации при электролизе постоянным током с $D = D_{эф}$.

4. Полученные зависимости можно объяснить тормозящим действием растворения осадка в анодные промежутки времени на скорость диффузии ионов металла из объема электролита к поверхности электрода.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила
24.X.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. G. W. Jernstedt, Steel., **120**, 100, 134, 1947.
2. Г. Т. Бахвалов, Тр. II конференции по теоретической и прикладной электрохимии (Киев), Изд-во АН СССР, 1949, стр. 202.
3. Н. Н. Бибиков, Н. П. Федотьев, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, вып. 40, 143, 1957.
4. В. В. Остроумов, И. Ф. Плохотникова, Ж. прикл. химии, **31**, 1520, 1958.
5. Н. Н. Бибиков, Гальванические покрытия на токе переменной полярности. Библиотека гальванотехника, вып. 10, М.— Л., 1958.
6. A. Hickling, H. P. Rothbaum, Trans. Inst. Metal. Finish., **34**, 53, 1957.
7. А. Т. Ваграмян, Н. Н. Балашова, Ж. физ. химии, **24**, 96, 1950.
8. G. Fridenhagen, Z. Elektrochem., **29**, 296, 1902.
9. G. Grube, Z. Elektrochem., **18**, 189, 1912.
10. В. Юферьев, Я. Бокинкин, Изв. Иваново-Вознесенского политехн. ин-та им. Фрунзе, **15**, 168, 1936.
11. О. Б. Хачатурян, Дис. МХТИ имени Д. И. Менделеева, 1957.

EFFECT OF PERIODIC REVERSAL OF CURRENT ON CONCENTRATION POLARIZATION

N. T. Kudryavtsev, R. Yu. Bek and *M. R. Tarasevich (Moscow)*

Summary

The effect of periodic reversal of current on concentration polarization in solutions of silver nitrate and of an equimolar mixture of $K_3[Fe(CN)_6]$ and $K_4[Fe(CN)_6]$ has been investigated for alterations of from 2 to 3000 cycles per minute and temperatures 30 and 50°. It has been found that for equal rates of deposition of the metals with reversing current, reversals of less than 60 cycles /min are accompanied by higher concentration polarization than in the case of direct current. Concentration polarization on reversing current electrolysis greatly depends upon the reversing frequency, decreasing with increase in the latter and approaching the value for direct current electrolysis. The relations may be explained in terms of the retarding effect of deposit dissolution in the anodic time interval on the rate of diffusion of the metallic ions from the bulk of the solution to the electrode surface.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ H_2O_2 СОЛЯМИ ХРОМА И КАЛЬЦИЯ

А. И. Минаев и Г. Л. Петрова

Каталитическая активность солей хрома возрастает в присутствии солей элементов подгруппы железа. Активирующее действие солей элементов подгруппы железа растет с уменьшением номера элемента в периодической системе Менделеева, т. е. при переходе от никеля к железу [1].

В связи с этим представляется важным выяснить, какое влияние на катализ перекиси водорода хроматами оказывают элементы второй главной группы периодической системы.

В данной работе было изучено совместное действие хлорида кальция и хромата калия на каталитический распад перекиси водорода в кислой среде.

Экспериментальная часть

Методика. Нами применялась методика, описанная ранее [1, 2]. При проведении экспериментов использована современная аппаратура и приняты меры к получению достоверных результатов, особенно при повышенных температурах.

Для проведения волюмометрических измерений сконструирован специальный герметичный прибор, позволяющий иметь стабильную температуру как в сосуде с реакционной смесью, так и в объемометрических трубках.

Две градуированные стеклянные U-образные бюретки в данном приборе заключены в одном стеклянном широком цилиндрическом сосуде, заполняемом циркулирующей водой, поступающей из термостата. Все основные стеклянные элементы волюмометра, содержащие газообразные продукты, образующиеся в ходе реакции, спаяны между собой и составляют единую систему.

Волюмометр в верхней своей части имеет единственный, особого устройства кран, позволяющий производить быстрые переключения с одной бюретки на другую, соединять бюретки с реакционным сосудом или с атмосферой.

Прибор расположен на площади с уравнительными винтами, при помощи которых он может быть установлен строго вертикально.

Термостатирование осуществлялось при помощи термостата ТС-15 со специально изготовленными терморегулятором и устройством для перемешивания реакционной смеси с любой, легко варьируемой скоростью.

Изменение температуры в ходе эксперимента не превышало $\pm$ 0,05°.

При проведении опытов растворы катализаторов вводились в реакционную смесь последовательно: сначала $CaCl_2$, затем, после установления температурного равновесия, K_2CrO_4.

Вначале была проведена серия предварительных опытов, давших качественную картину взаимодействи субстрата с катализаторами.

Один хлорид кальция не катализирует процесс распада H_2O_2 в кислой и нейтральной средах: реакционная смесь бесцветна и гомогенна [3]. Хромат калия, аналогично хромату патрия, вызывает каталитическое разложение перекиси водорода [2, 4].

Разложение перекиси водорода в кислой среде при совместном присутствии $CaCl_2$ и K_2CrO_4 является гомогенным процессом. Реакционная смесь в начале процесса окрашена в темно-бурый, почти черный цвет, затем, по мере уменьшения концентрации H_2O_2 вследствие ее разложения интенсивность бурого окрашивания постепенно ослабевает, цвет становится золотисто-бурым и, наконец, переходит в желтый, характерный для хроматов.

Влияние соотношения концентраций катализаторов на скорость катализа при разных температурах. Соли кальция уменьшают скорость реакции при катализе H_2O_2 молибдатом натрия, но не влияют на характер кинетических кривых [5]; действие соли кальция совместно с вольфраматом натрия приводит к изменению порядка реакции [3].

На рис. 1 представлено семейство кривых, характеризующих влияние одной концентрации хлорида кальция на скорость разложения H_2O_2 хроматом калия при разных температурах. Кинетические кривые *1—7* получены соответственно при 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65°.

Для сравнения на рис. 2 приведены кинетические кривые *1—7*, полученные при тех же температурах, но при действии лишь одного хромата калия.

Все опыты, отвечающие кривым рис. 1 и 2, выполнены при постоянных концентрациях кислоты, катализаторов и субстрата, равных:

$$c_{H^+} = 0{,}0025 \text{ г-ион/л}; \; c_{CrO_4^{2-}} = 0{,}0025 \text{ г-ион/л}; \; c_{Ca^{2+}} = 0{,}005 \text{ г-ион/л};$$

$$c_{H_2O_2} = 0{,}15 \; M$$

Из рис. 1, 2 видно, что при 5, 15, 25, 35° скорость катализа не зависит от наличия в реакционной смеси соли кальция. При более высоких температурах (45—65°) наблюдается уменьшение скорости реакции в присутствии ионов Ca^{2+} приблизительно в 1,5 раза.

Были проведены опыты при 25, 35 и 45° при большей концентрации соли кальция, равной 0,01 *М*. При этом оказалось, что ионы кальция оказывают активирующее влияние на скорость распада перекиси водорода: при 25° скорость возрастает в 1,1 раза, при 35° — в 1,2 раза, а при 45° — в 1,4 раза.

t, °C	*n*	γ	*E*, ккал/моль
5	0,0	2,0	11,0
15	0,0	2,5	15,3
25	1,0	2,0	11,7
35	1,0	—	—
45	1,0	1,4	6,8
55	1,5	2,1	3,6
65	1,4		

В дальнейшем была проведена серия опытов при 25 и 35° и следующих условиях:

$$c_{CaCl_2} = 0{,}01 \; M; \; c_{K_2CrO_4} = 0{,}05 \; M; \; c_{H^+} = 0{,}0025 \text{ г-ион/л}; \; c_{H_2O_2} = 0{,}13 \; M.$$

В указанных условиях скорость катализа при сопряженном действии K_2CrO_4 и $CaCl_2$ больше скорости, отвечающей действию лишь одного хромата калия. Так, при 25° отношение $v_{CrO_4^{2-}+Ca^{2+}} / v_{CrO_4^{2-}} = 1{,}5$, а при 35° оно равно 2. Характер кинетических кривых и в этом случае не зависит от участия $CaCl_2$ в процессе каталитического действия.

Влияние температуры. Влияние температуры на каталитическое разложение H_2O_2 как одним хроматом, так и совместно с солями элементов подгруппы железа показало явное отклонение от правила Вант-Гоффа [1, 4, 6].

Из опытных данных, представленных на рис. 1, нами получены значения температурного коэффициента γ, энергии активации *E* и определен порядок реакции *n* (см. таблицу).

Как видно из рис. 1, при 5 и 15° кинетические кривые идут почти параллельно оси абсцисс и подчиняются приблизительно уравнению реакции нулевого порядка (см. таблицу). Начиная с 25°, на кинетических кривых в начале реакции появляется заметный максимум, величина которого значительно возрастает с ростом температуры.

После максимума кинетические кривые, отвечающие 25, 35 и 45°, следуют уравнению реакции 1-го порядка, а у кривых при 55 и 65° порядок реакции достигает значения 1,5.

Из таблицы также следует, что каталитический процесс распада H_2O_2 в большинстве исследованных нами температурных интервалов подчиняется правилу Вант-Гоффа.

Энергия активации и температурный коэффициент по мере уменьшения концентрации субстрата не остаются постоянными, их значения в ходе процесса постепенно падают; приведенные в таблице значения являются средними.

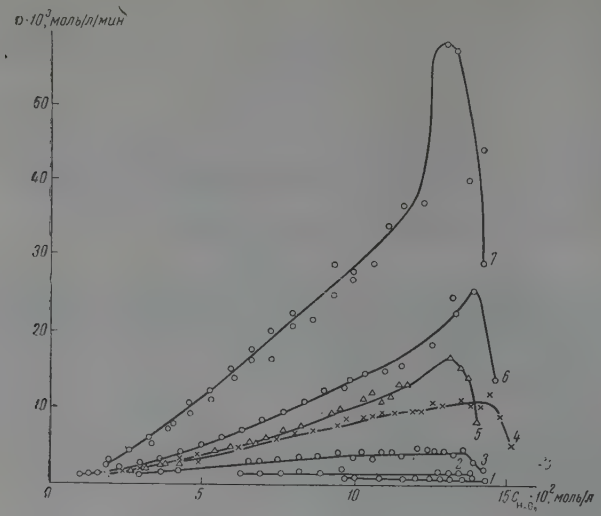


Рис. 1. Влияние температуры на скорость каталитического разложения H_2O_2 при совместном действии $K_2CrO_4 + CaCl_2$

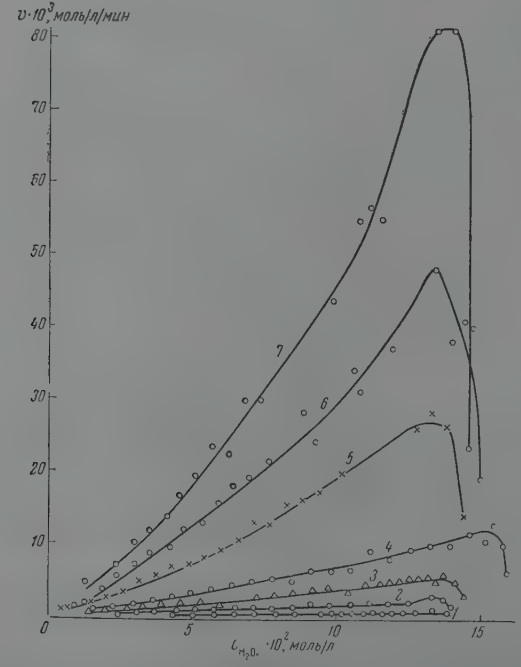


Рис. 2. Влияние температуры на скорость катализа H_2O_2 одним хроматом калия

Из таблицы видно, что с ростом температуры энергия активации сначала увеличивается, а затем уменьшается.

Влияние температуры было изучено также и для других концентраций соли хрома и кальция, равных соответственно 0,005 и 0,01 *М*, т. е. превышающих указанные выше в 2 раза. При этом выяснилось, что характер кинетических кривых в основном сохраняется прежним, но значения скорости реакции существенно меняются в зависимости от соотношения концентрации K_2CrO_4 и $CaCl_2$.

Влияние концентраций катализаторов. На рис. 3 показана зависимость скорости реакции v от концентрации хромата калия $f_{K_2CrO_4}$ (кривые *1*, *2* и *3*).

Как видно из рис. 3, для всех трех концентраций перекиси водорода характер кривых один и тот же, но ход изменения скорости реакции существенно отличается по мере удаления от начала координат в направлении возрастания концентрации катализатора. Вблизи начала координат на участке *а — б*, отвечающем малым концентрациям катализатора, скорость реакции быстро возрастает, достигая резко выраженного максимума при $f_{K_2CrO_4} = 0{,}0025$ *М* (точка *б*), далее она также резко падает, изменяясь почти обратно пропорционально концентрации катализатора (участок кривой *б — в*), проходит через минимум, отвечающий концентрации хромата $f_{K_2CrO_4} = 0{,}02$ *М*, и затем вновь плавно возрастает (участок кривой *в — г*).

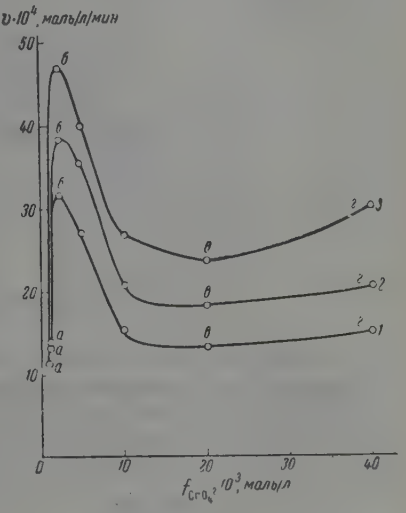


Рис. 3. Зависимость скорости катализа от концентрации K_2CrO_4

Каталитическое действе хлорида кальция было исследовано в широком интервале концентраций при 15 и 25°.

Рис. 4 иллюстрирует влияние различных концентраций $CaCl_2$ при 25°. Опыты выполнены при постоянных концентрациях:

$$c_{H_2O_2} = 0{,}15M; \quad c_{H^+} = 0{,}0025 \text{ г-ион/л}; \quad c_{CrO_4^{2-}} = 0{,}005 \text{ г-ион/л}.$$

Концентрации хлорида кальция для кинетических кривых *1—5* соответственно равны: 0,001; 0,004; 0,01; 0,04; 0,167 *М*.

Для сопоставления на рисунке приведена кинетическая кривая *6*, полученная в тех же условиях, но с одним хроматом калия.

Из рассмотрения кинетических кривых следует, что скорость реакции во всех случаях (кривые *1—5*) в начале процесса растет, достигает максимума, и далее кривые скорости следуют уравнению приблизительно первого порядка. Хлорид кальция активирует процесс разложения H_2O_2 хроматом калия; кривая *6*, отвечающая одному хромату калия, лежит ниже всех остальных кривых. С увеличением концентрации ионов кальция скорость реакции также увеличивается. Однако рост скорости гораздо меньший, чем этого требует прямая пропорциональность: увеличение концентрации соли кальция в 10 раз приводит к увеличению скорости реакции в 1,4 раза, дальнейшее увеличение концентрации $CaCl_2$ в 167 раз (кривая *5*) повышает скорость катализа всего лишь в 2,2 раза. Для большей наглядности, на основе кривых рис. 4, построены графики зависимости скорости реакции от концентрации катализатора $CaCl_2$ при раз-

ных концентрациях субстрата, равных: *1* — 0,06; *2* — 0,08; *3* — 0,11 *M* (рис. 5).

Из рис. 5 следует, что малым концентрациям $CaCl_2$ отвечают участки кривых с наиболее резко увеличивающейся скоростью, далее, по мере ро-

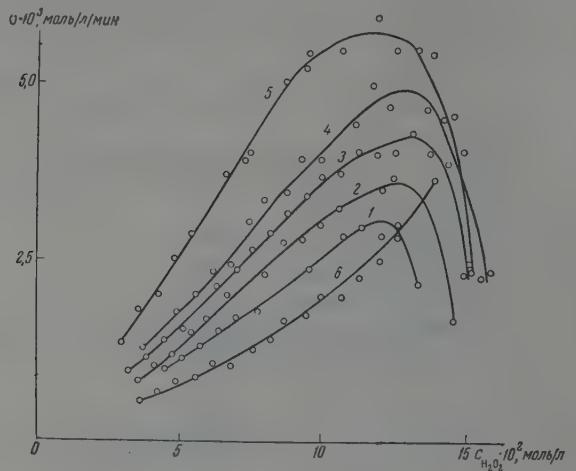


Рис. 4. Влияние различной концентрации $CaCl_2$ на скорость катализа H_2O_2

ста концентрации $CaCl_2$, скорость изменяется мало, а при очень больших концентрациях катализатора опять наблюдается увеличение скорости. Во всех рассмотренных нами случаях прямой зависимости между скоростью катализа v и концентрацией катализатора f_{CaCl_2} не наблюдается. При 15° $CaCl_2$ на скорость катализа влияния не оказывает, т. е. активи-

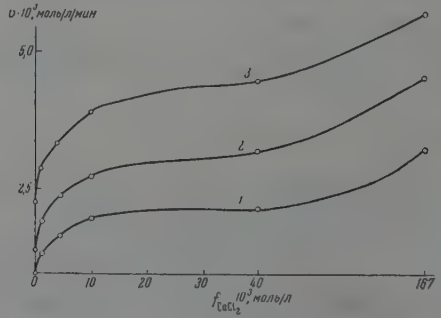


Рис. 5. Зависимость скорости катализа от концентрации $CaCl_2$

рующее действие $CaCl_2$ в присутствии K_2CrO_4 для всех изученных нами концентраций проявляется только при 25°.

Данные кинетического анализа приводят к предположению об образовании не менее двух общих промежуточных комплексов, поиски которых увенчались успехом. Синтез и изучение их, а также обсуждение механизма катализа будут приведены позже.

Выражаем искреннюю благодарность Г. А. Богданову за руководство и помощь при выполнении настоящей работы.

Выводы

1. Хлористый кальций в зависимости от концентрации, соотношения между концентрациями $CaCl_2$ и K_2CrO_4 и температуры или не влияет на скорость катализа, или ускоряет, или замедляет каталитический процесс разложения H_2O_2 в растворе.

2. Влияние концентрации $CaCl_2$ не соответствует прямой пропорциональности между концентрацией катализатора и скоростью катализа.

3. Ионы кальция любой концентрации при 15° не оказывают влияния на скорость катализа, но при 25° они активируют процесс распада H_2O_2 хроматами калия лишь при условии, когда $c_{CrO_4^{2-}} > c_{H^+}$.

4. В ходе реакции каталитического разложения H_2O_2 энергия активации растет в начале процесса, а затем уменьшается.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Московский текстильный институт

Поступила
28.X.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Богданов и Г. Л. Петрова, Ж. физ. химии, 32, 2324, 1958.
2. Е. И. Шпитальский, ЖРФХО, ч. хим., 42, 1085, 1910; Г. А. Богданов, Ж. физ. химии, 24, 1450, 1950.
3. Г. А. Богданов и Т. И. Беркенгейм, Ж. физ. химии, 25, 1313, 1951.
4. Н. И. Кобозев и Э. Е. Гальбрайх, Ж. физ. химии, 14, 1550, 1940; Г. А. Богданов и Г. Л. Петрова, Ж. физ. химии, 29, 84, 1955.
5. Г. А. Богданов, Т. И. Беркенгейм и В. А. Щербинин, Ж. физ. химии, 30, 889, 1956.
6. Г. А. Богданов и Г. Л. Петрова, Ж. физ. химии, 32, 746, 1205, 1958.

KINETICS OF THE CATALYSIS OF H_2O_2 BY CHROMIUM AND CALCIUM SALTS

A. I. Minaev and *G. L. Petrova* (*Moscow*)

Summary

The catalytic decomposition of hydrogen peroxide under the combined action of $K_2CrO_4 + CaCl_2$ was investigated. It was found that depending upon the concentration of each of the catalysts, upon the concentration ratio and upon the temperature calcium salts may exert no effect at all on the catalytic process, accelerate it or exhibit a retarding action. Quantitatively the effect of $CaCl_2$ does not correspond to direct proportionality between the catalyst concentration and reaction rate.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 7

О ВЛИЯНИИ ОДНОФАЗНОГО ДАВЛЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ

Г. А. Мартынов

Представление об одностороннем или однофазном давлении относится к почти забытым в настоящее время понятиям термодинамики. По существу оно впервые было введено Гиббсом [1]. Затем однофазное давление рассматривалось Рике [2], Ниггли [3] и другими. Среди последних работ в этой области надо отметить работы В. Я. Малькова [4]. Несмотря на столь давнюю историю вопроса, более или менее полного исследования влияния однофазного давления на параметры равновесия фаз до сих пор нет. Настоящая статья ставит своей задачей в какой-то степени восполнить этот пробел.

Определение и дифференциальные соотношения. Предположим, что две соприкасающиеся между собой фазы находятся в термодинамическом равновесии, причем давление в обеих фазах различное, т. е. $p_1 \neq p_2$. Обозначим p_2 через p и p_1 через $p + \pi$, где π представляет собой избыток давления в первой фазе по сравнению со второй. Будем называть [2] величину π односторонним или, что нам кажется более удачным, однофазным давлением [4]. В частном случае капиллярных систем величина π определяется уравнением Лапласа

$$\pi = \frac{2\sigma}{R}. \tag{1}$$

Если же рассматривать условие равновесия раствора с паром или кристаллом, то π будет иметь смысл осмотического давления. В случае равновесия пленки адсорбированной жидкости с паром или кристаллом π будет представлять собой расклинивающее [5] или кристаллизационное давление и т. д. Поскольку в настоящей статье мы нигде не будем пользоваться конкретной зависимостью однофазного давления от тех или иных параметров, то полученные здесь выводы будут иметь общее значение.

В общем виде условие равновесия фаз, между которыми возможен обмен тепла и вещества, имеет вид:

$$\mu_1(T_1, p + \pi) = \mu_2(T_2, p), \tag{2}$$

$$T_1 = T_2 = T, \tag{3}$$

где μ_i — химические потенциалы, T_i — температуры фаз ($i = 1, 2$). Большей частью вид функции $\mu_i = \mu_i(T, p)$ неизвестен. Поэтому целесообразно от интегральной зависимости, даваемой формулой (2), перейти к дифференциальной зависимости, которая связывает между собой экспериментально легко определимые величины. Дифференцируя равенство (2) по T и учитывая, что

$$(\partial\mu_i/\partial T)_p = -S_i, \quad (\partial\mu_i/\partial p)_T = v_i, \quad (\partial\mu_i/\partial\pi)_T = (\partial\mu_i/\partial p)_T,$$

где S_i и v_i — молекулярные энтропия и объем соответственно, получим

$$qdT = T(v_2 - v_1)\,dp - Tv_1 d\pi. \tag{4}$$

Здесь $q = T(S_2 - S_1)$ — теплота фазового перехода. Это выражение является обобщением формулы Клапейрона — Клаузиуса. Уравнение

(4) и все вытекающие из него следствия уже давно известны в термодинамике растворов или, например, в теории капиллярности [6].

Для того чтобы уравнение (4), представляющее собой уравнение Пфаффа, имело решение в виде

$$F(T, p, \pi) = 0, \tag{5}$$

входящие в него коэффициенты при dT, dp и $d\pi$ обязательно должны удовлетворять определенному дифференциальному соотношению [9], которое в нашем случае принимает вид:

$$(v_2 - v_1)\frac{\partial q}{\partial \pi} + v_1 \frac{\partial q}{\partial p} + T\left\{v_1 \frac{\partial v_2}{\partial T} - v_2 \frac{\partial v_1}{\partial T}\right\} = 0. \tag{6}$$

При выводе (6) было учтено, что $\partial v_1/\partial p = \partial v_1/\partial \pi$, так как $v_1 = v_1(T, p+\pi)$. Уравнение (6) определяет собой необходимое и достаточное условие интегрируемости уравнения (4).

Для того чтобы понять физический смысл условия (6), представим q в виде

$$q = \chi_2 - \chi_1, \tag{7}$$

где χ_i — молярная энтальпия. Поскольку $\chi_2 = \chi_2(T, p)$, $\chi_1 = \chi_1(T, p + \pi)$ и $\partial\chi/\partial T = C_p$ представляет собой теплоемкости при постоянном давлении, а $\partial\chi/\partial p = v - T(\partial v/\partial T)$ [6], то после дифференцирования (7) превращается в

$$dq = \Delta C_p\, dT + \left\{\Delta v - T\frac{\partial \Delta v}{\partial T}\right\} dp + \left\{T\frac{\partial v_1}{\partial T} - v_1\right\} d\pi, \tag{8}$$

где $\Delta C_p = C_{p_2} - C_{p_1}$, $\Delta v = v_2 - v_1$. Если теперь подставить в (6) значения $\partial q/\partial p$ и $\partial q/\partial \pi$, определенные из (8), то действительно найдем, что условие (6) удовлетворяется тождественно. В (8) dq является полным дифференциалом и, следовательно,

$$\frac{\partial \Delta C_p}{\partial p} = -T\frac{\partial^2 \Delta v}{\partial T^2}, \quad \frac{\partial \Delta C_p}{\partial \pi} = T\frac{\partial^2 v_1}{\partial T^2}. \tag{9}$$

Поскольку уравнения (8), (9) представляют собой необходимое и достаточное условие интегрируемости обобщенного уравнения Клапейрона—Клаузиуса, то при интегрировании последнего, как только заданы $v_1(T,p)$, $v_2(T,p)$, теплота кристаллизации q уже не может считаться произвольной функцией T, p, а должна всегда определяться из уравнений (8), (9).

Система конденсированная фаза — пар. Рассмотрим условие равновесия двух фаз, одна из которых является конденсированной, а другая — газообразной. При малых давлениях p и не очень большом интервале изменения температуры можно положить $v_1 = \text{const}$, $v_2 = kT/p$ и, с учетом (11), $\Delta C_p = \Delta C_p(T) = \text{const}$. После интегрирования (10) найдем

$$q = q_0 + \Delta C_p(T - T_0) - v_1[(p - p_0) + \pi]. \tag{10}$$

Постоянные интегрирования здесь выбраны так, чтобы $q = q_0$ при $\pi = 0$, $T = T_0$ и $p = p_0$. Подставляя определенное таким образом значение q в (4) и снова интегрируя, получим

$$kT\ln\frac{p}{p_0} - v_1[(p - p_0) + \pi] - \frac{q_0 - T_0\Delta C_p}{T_0}(T - T_0) - \Delta C_p T\ln\frac{T}{T_0} = 0. \tag{11}$$

Уравнение (11) определяет собой искомую поверхность равновесия системы пар — конденсированная фаза в случае произвольного механизма образования однофазного давления.

Система, состоящая из двух конденсированных фаз. В случае системы, состоящей из двух конденсированных фаз (например, кристалл — жидкость или кристалл — кристалл), примем

$$\begin{aligned} v_1 &= v_1^{(0)} + \alpha_1 (T - T_0) + \beta_1 [(p - p_0) + \pi], \\ v_2 &= v_2^{(0)} + \alpha_2 (T - T_0) + \beta_2 (p - p_0) \end{aligned} \tag{12}$$

и

$$\Delta v = v_2 - v_1 = \Delta v_0 + \alpha (T - T_0) + \beta (p - p_0) - \beta_1 \pi. \tag{13}$$

Можно положить

$$\Delta C_p = \text{const}, \tag{14}$$

так как при v_i, определенных (12), уравнение (19) дает $\frac{\partial \Delta C_p}{\partial p} = \frac{\partial \Delta C_p}{\partial \pi} = 0$. Подставив соответствующие значения в (8), найдем после интегрирования что

$$\begin{aligned} q = q_0 + \Delta C_p (T - T_0) + (\Delta v_0 - \alpha T_0)(p - p_0) + \frac{\beta}{2}(p - p_0)^2 - \\ - (v_1^{(0)} - \alpha_1 T_0)\pi - \frac{\beta_1}{2}\pi^2 - \beta_1 \pi (p - p_0). \end{aligned} \tag{15}$$

Подстановка (12) — (15) в (4) дает

$$\begin{aligned} d\pi = \frac{\Delta v_0 + \alpha (T - T_0) + \beta (p - p_0) - \beta_1 \pi}{v_1^{(0)} + \alpha_1 (T - T_0) + \beta_1 [(p - p_0) + \pi]} dp - \\ - \left\{ \frac{q_0 + \Delta C_p (T - T_0) + (\Delta v_0 - \alpha T_0)(p - p_0) + \frac{\beta}{2}(p - p_0)^2 - (v_1^{(0)} - \alpha_1 T_0)\pi}{T \{v_1^{(0)} + \alpha_1 (T - T_0) + \beta_1 [(p - p_0) + \pi]\}} - \right. \\ \left. - \frac{\frac{\beta_1}{2}\pi^2 + \beta_1 \pi (p - p_0)}{T \{v_1^{(0)} + \alpha_1 (T - T_0) + \beta_1 [(p - p_0) + \pi]\}} \right\} dT. \end{aligned} \tag{16}$$

Положим сначала в (16) $dp = 0$ и рассмотрим получившееся уравнение. Заменой переменных

$$x = \alpha T, \; z = \{v_1^{(0)} + \alpha_1 (T - T_0) + \beta_1 [(p - p_0) + \pi]\}^2 \tag{17}$$

оно может быть сведено к линейному дифференциальному уравнению

$$\frac{dz}{dx} - \frac{z}{x} = \frac{A}{x} + B + x, \tag{18}$$

интегрирование которого дает

$$\pi = -a - (p - p_0) + \sqrt{b + c (p - p_0) + g (p - p_0)^2} + \varphi (p), \tag{19}$$

где a, A, B, b, c, g — определенные функции T и констант, входящих в (16), а $\varphi (p)$ — неизвестная функция p (и T, которое входит в нее как постоянный параметр). Функция $\varphi (p)$ должна быть определена из уравнения, получающегося из (16) при $dT = 0$ и при подстановке вместо π его значения из (19). Это уравнение имеет вид

$$\frac{d\varphi}{dp} = -\frac{c + 2g (p - p_0)}{2\sqrt{b + c (p - p_0) + g (p - p_0)^2}} + \frac{v_2^{(0)} + \alpha_2 (T - T_0) + \beta_2 (p - p_0)}{\beta_1 (\varphi (p) + \sqrt{b + c (p - p_0) + g (p - p_0)^2})}. \tag{20}$$

Заменой переменных

$$\psi = \varphi + \sqrt{b + c (p - p_0) + g (p - p_0)^2} \tag{21}$$

оно сводится к обычному уравнению с разделяющимися переменными, интегрирование которого дает

$$\varphi = -\sqrt{b + c(p-p_0) + g(p-p_0)^2} + \\ + \sqrt{(\varphi_0 + \sqrt{b})^2 + \frac{2}{\beta_1}[v_2^{(0)} + \alpha_2(T-T_0)](p-p_0) + \frac{\beta_2}{\beta_1}(p-p_0)^2}. \quad (22)$$

Для того чтобы $\pi = 0$ при $T = T_0$ и $p = p_0$, необходимо, чтобы $\varphi_0 = 0$. Подставляя найденное таким образом $\varphi(p)$ в (19), получим точное решение (16) в виде

$$\pi = -\frac{1}{\beta_1}[v_1^{(0)} + \alpha_1(T-T_0) + \beta_1(p-p_0)] + \frac{1}{\beta_1}\{[(v_1^{(0)} + \alpha_1(T-T_0))^2 + \\ + \frac{2\beta_1}{T_0}(q_0 - T_0\Delta C_p)(T_0 - T) - 2\beta_1 \Delta C_p T \ln\frac{T}{T_0}] + \\ + 2\beta_1[v_2^{(0)} + \alpha_2(T-T_0)](p-p_0) + \beta_1\beta_2(p-p_0)^2\}^{1/2}. \quad (23)$$

Эта формула определяет собой всю поверхность равновесия фаз $\pi = \pi(p,T)$, если только известны параметры равновесия в точке $\pi = 0$, $p = p_0$ и $T = T_0$.

При $\pi = 0$ уравнение (23) принимает вид

$$p = p_0 - \frac{1}{\beta}[\Delta v_0 + \alpha(T-T_0)] \pm \\ \pm\frac{1}{\beta_1}\sqrt{[\Delta v_0 + \alpha(T-T_0)]^2 + \frac{2\beta}{T_0}[q_0 - T_0\Delta C_p](T-T_0) + 2\beta\Delta C_p T\ln\frac{T}{T_0}} \quad (24)$$

Знак перед корнем в (21) должен выбираться в зависимости от того, является ли Δv положительным или отрицательным.

Формула (24) представляет собой уравнение кривой плавления. Очевидно, она справедлива только в том случае, когда справедливы ее исходные положения, т. е. уравнения (15) и (16). В качестве примера по (26) нами была рассчитана кривая $p = p(T)$ для системы вода — лед. Входящие в (12) коэффициенты были определены методом наименьших квадратов, что дало

$$\Delta v = -0{,}09005 + 1{,}17\cdot10^{-3}(T-T_0) - 0{,}931\cdot10^{-11}(p-p_0) \quad (25)$$

(все величины в системе CGS). В таблице для сравнения приведены значения Δv, рассчитанные по (25), и фактические данные, взятые из [7]. Видим, что ошибка приближения во всем интервале температур и давлений меньше 1%. В этой же таблице приведены значения давлений, рассчитанные по формуле (24) при $q_0 = 3{,}336\cdot10^{-9}$ *эрг/г* и $\Delta C_p = 2{,}070\cdot10^{7}$ *эрг/г·град*. Расхождение между экспериментально определенными и расчетными значениями p не превышает 4%, что является вполне удовлетворительным. Заметим, что до сих пор получить теоретическое уравнение кривой плавления не удавалось [8].

$T - T_0$, °C	0	−5	−10	−15	−20	−22
Δv эксп, *см*³	−0,0900	−0,1016	−0,1122	−0,1218	−0,1313	−0,1352
Δv расч, *см*³	−0,0900	−0,1015	−0,1120	−0,1221	−0,1315	−0,1351
p эксп, *ат*	1	590	1090	1540	1910	2045
p расч, *ат*	1	594	1088	1506	1840	1963

Неменьший интерес представляет и тот частный случай формулы (23), когда $p = p_0$. Действительно, кристаллизация жидкости в капиллярах и каплях, кристаллизация из раствора и т. д.— все это, как правило, про-

исходит при атмосферном давлении. Поэтому уравнение

$$\pi = -\frac{1}{\beta_1}\left[v_1^{(0)} + \alpha\,(T - T_0)\right] +$$

$$+\frac{1}{\beta_1}\sqrt{\left[v_1^{(0)} + \alpha_1\,(T - T_0)\right]^2 - \frac{2\beta_1}{T_0}\left[q_0 - T_0\Delta C_p\right](T - T_0) - 2\beta_1\Delta C_p T \ln\frac{T}{T_0}} \quad (26)$$

имеет довольно общее значение. Как и следует из (4), формула (26) может быть получена из (24) заменой Δv на $-v_1$ и $p - p_0$ на π.

В отличие от (24), в формуле (26) всегда должен стоять знак «плюс». Действительно, если в (26) помножим левую и правую части на β_1 и перенесем члены, стоящие перед корнем, влево, то увидим, что в левой части стоит удельный объем первой фазы v_1, т. е. величина заведомо положительная. Кроме того, поскольку π не может иметь комплексные значения, а β_1 всегда отрицательно, то, казалось бы, положительное однофазное давление, согласно (26), не может превышать $-1/\beta_1[v_1^0 + \alpha_1(T - T_0)]$, тогда как отрицательное однофазное давление может быть сколь угодно большим. В общем виде это, конечно, неверно. Такая особенность формулы (26) обусловлена тем, что в исходной формуле (12) мы ограничились первыми членами разложения $v_1 = v_1\,(T,\ p,\ \pi)$ в ряд. Это привело к тому, что v_1 становится равным нулю при $\beta_1\pi = -[v_2^0 + \alpha_1(T - T_0)]$, что физически абсурдно. При столь больших однофазных давлениях в (12) необходимо учитывать следующие члены разложения, и поэтому формула (28), основанная на (12), оказывается уже несправедливой. Все же можно думать, что область применимости формулы (26) должна быть значительно больше, чем формулы (24), так как относительное изменение v_1 много меньше, чем Δv. Например, из таблицы видно, что при $T_0 - T = 22°$ и $p - p_0 = 2045$ *am* Δv увеличилось приблизительно в 1,5 раза. Но поскольку для воды $\Delta v/v_1 \simeq 0{,}1$, изменение v_1 не должно превышать 5% и, следовательно, в этом интервале формула (14) (а значит, и (26)) должна быть заведомо справедлива.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить благодарность проф. Б. В. Дерягину за ценные замечания, сделанные им при просмотре рукописи настоящей статьи.

Выводы

1. Исследованы свойства однофазного давления, представляющего собой обобщение понятий капиллярного, осмотического, расклинивающего, кристаллизационного и т. д. давлений.

2. Получены условия интегрируемости обобщенного уравнения Клапейрона—Клаузиуса.

3. Получено уравнение поверхности равновесия конденсированной и газообразной фаз.

4. Получено уравнение поверхности равновесия двух конденсированных фаз. Частным случаем этого уравнения является уравнение кривой плавления. Сравнение последнего с экспериментальными данными для системы вода — лед показывает, что в интервале давлений от 1 до 2000 *am* ошибка расчета не превышает 4%. Вторым частным случаем уравнения поверхности равновесия двух конденсированных фаз является уравнение, описывающее одновременно кристаллизацию жидкости в капиллярах или из раствора, кристаллизацию адсорбированной на поверхности твердого тела жидкости и т. д.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
20.X.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гостехиздат, 1950.
2. E. Riecke, Ann. Physik und Chemie, 54, 731, 1895.
3. P. Niggli, Z. anorgan. Chemie, 107, 1915.
4. В. Я. Мальков, К термодинамике кристаллизационного давления, Сб. «Рост кристаллов», Изд-во АН СССР, 1959.
5. Б. В. Дерягин, Коллоидн. ж., 17, 207, 1955.
6. Л. Ландау, Е. Лифшиц, Статистическая физика, Гостехиздат, 1951.
7. N. E. Dorsey, Properties of ordinary water-substance in all its physes N.-Y., 1940.
8. А. В. Воронель, Ж. техн. физ., 28, 2630, 1958.
9. В. В. Степанов, Курс дифференциальных уравнений, Гостехиздат. 1953.

EFFECT OF ONE-PHASE PRESSURE ON PHASE EQUILIBRIUM PARAMETERS

G. A. Martynov (Moscow)

Summary

The properties of one phase pressure which is a generalized concept of capillary, osmotic, clefting, crystallization and other pressures have been investigated. The conditions for integrating the generalized Claperon-Clausius equation have been found. Equations have been derived for the surfaces depicting equilibria between condensed and gaseous phases and between two condensed phases. A particular case of the latter is the melting curve equation. Comparison of this equation with experimental data for the system water—ice shows that over the pressure range 1 to 2000 at. the error in calculation does not exceed 4%. A second particular case of the two condensed phase equilibrium equation is the equation describing simultaneously crystallization of a liquid in capillaries or from solution, crystallization of a liquid adsorbed on the surface of a solid, etc.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

О КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

А. И. Осипов

Среди элементарных процессов, представляющих интерес в химической кинетике, большое место занимают процессы установления равновесия по колебательным степеням свободы в двухатомных молекулах. Они оказываются важными, например, при изучении релаксации двухатомного газа, нагретого ударной волной или выведенного из состояния равновесия в результате протекания химической реакции.

При теоретическом изучении релаксации в качестве модели двухатомной молекулы обычно выбирается модель гармонического осциллятора, позволяющая получить довольно простое математическое решение и удовлетворительно описывающая поведение молекул на первых колебательных уровнях.

Релаксация колебательного движения в изотермической системе осцилляторов, помещенных в тепловую ванну, исследовалась в [1,2], причем под тепловой ванной подразумевалась либо система таких же осцилляторов, либо одноатомный газ. Установление равновесия в такой системе происходило в первом случае в результате передачи колебательных квантов молекул ванны осцилляторам, а во втором случае — в результате перехода кинетической энергии частиц ванны в колебательную энергию осцилляторов.

Представляет интерес изучить релаксацию колебательного движения в изолированной системе гармонических осцилляторов. В этом случае указанные два процесса будут проявляться одновременно. Выяснению роли этих процессов при установлении равновесия и посвящена настоящая работа.

Для вывода уравнений, описывающих релаксацию, необходимо знать вероятности различных неупругих процессов, происходящих при столкновении осцилляторов. В соответствии с [3] считаем, что в изолированной системе осцилляторов, температура которой не превосходит характеристическую, при неупругих столкновениях могут происходить только одноквантовые переходы, вероятности которых выражаются следующим образом [1]. Вероятность возбуждения соседнего уровня у осциллятора в n-м состоянии в результате перехода поступательной энергии в колебательную равна $P_{n,\,n+1} = (n+1)P_{01}$. Аналогичная вероятность для противоположного процесса имеет вид

$$P_{n+1,n} = (n+1)\,P_{10},$$

причем, в соответствии с принципом детального равновесия, $P_{01} = P_{10}\,e^{-\theta}$, где $\theta = \hbar\omega/kT$ [2]. Вероятность передачи колебательного кванта осциллятором в $m+1$ состоянии осциллятору в n состоянии равна

$$Q^{m+1,\,m}_{n,\,n+1} = (m+1)\,(n+1)\,Q_{10}, \quad \text{где} \quad Q_{10} \gg P_{10}.$$

Уравнения, описывающие релаксацию колебательного движения, получаются как уравнения баланса осцилляторов на каждом колебательном уровне. Считая, что $x_n\,(t)$ — концентрация осцилляторов на n-м

колебательном уровне, можно написать

$$\frac{dx_n}{dt} = Z\Big\{(P_{n-1,n}\,x_{n-1} - P_{n,n-1}\,x_n + P_{n+1,n}\,x_{n+1} - P_{n,n+1}\,x_n) + \\ + \Big(\sum_l Q^{l+1,\,l}_{n-1,\,n} x_{l+1}\Big) x_{n-1} - \Big(\sum_m Q^{m,\,m+1}_{n,\,n-1} x_m\Big) x_n + \\ + \Big(\sum_l Q^{l,\,l+1}_{n+1,\,n} x_l\Big) x_{n+1} - \Big(\sum_m Q^{m+1,\,m}_{n,\,n+1} x_{m+1}\Big) x_n\Big\}, \qquad (1)$$

$$n = 0, 1, 2, \ldots$$

Принимая во внимание предыдущие выражения для вероятностей перехода, систему уравнений (1) можно привести к следующему виду:

$$\frac{dx_n}{dt} = ZP_{10}\left\{(n+1)\,x_{n+1} - [(n+1)\,e^{-\theta} + n]\,x_n + ne^{-\theta}\,x_{n-1}\right\} + \\ + ZQ_{10}\left\{(n+1)(1+\alpha)\,x_{n+1} - [(2n+1)\,\alpha + n]\,x_n + n\alpha x_{n-1}\right\}, \qquad (2)$$

$$n = 0, 1, 2, \ldots,$$

где $\alpha = \sum_n n x_n(t)$ — общее число колебательных квантов в момент времени t, а Z — число столкновений осциллятора в единицу времени. Решение нелинейной системы уравнений (2) в общем случае связано с известными трудностями, однако в данной задаче на помощь приходит то обстоятельство, что $Q_{10} \gg P_{10}$. Последнее условие, означающее, что при столкновении осцилляторов вероятность передачи колебаний значительно больше вероятности перехода поступательной энергии в колебательную, позволяет в изолированной системе гармонических осцилляторов условно выделить две слабо связанные подсистемы — колебательные и поступательные степени свободы. Процесс установления равновесия в такой сложной системе будет происходить следующим образом. Сначала установится некоторое квазиравновесное распределение в каждой из подсистем в отдельности, а затем начнется процесс согласования этих распределений и установление единого равновесного распределения. Процесс установления равновесия по поступательным степеням свободы протекает за время (порядка времени свободного пробега), значительно меньшее всех остальных характерных времен в данной задаче, поэтому он рассматриваться не будет, а примем, что в каждый данный момент имеется максвелловское распределение по скоростям. Вероятности Q_{10} и P_{10} усреднены по максвелловскому распределению скоростей и являются функциями температуры. Изложенная схема установления равновесия непосредственно следует и из уравнения (2).

Действительно, из системы (2) видно, что процесс установления равновесия по колебательным степеням свободы в изолированной системе осцилляторов идет с двумя временами релаксации:

$$\tau_1 \sim \frac{1}{ZQ_{10}} \quad \text{и} \quad \tau_2 \sim \frac{1}{ZP_{10}},$$

причем, в соответствии с предыдущим, $\tau_2 \gg \tau_1$. Последнее неравенство означает, что установление равновесия будет происходить в две стадии. В течение первой быстрой стадии, идущей со временем релаксации τ_1, только в результате передачи одних колебательных квантов будет устанавливаться квазистационарное больцмановское распределение. В течение второй медленной стадии, идущей со временем релаксации τ_2, в результате перехода поступательной энергии в колебательную происходит эволюция квазистационарного распределения к равновесному.

Процесс установления равновесия в первой быстрой стадии, т. е. для моментов времени $t \ll \tau_2$, описывается следующей системой уравнений, получающейся из (2), если в последней пренебречь членами порядка τ_1/τ_2:

$$\frac{dx_n}{dt} = ZQ_{10}\left\{(n+1)(1+\alpha)\,x_{n+1} - [(2n+1)\,\alpha + n]\,x_n + \alpha n x_{n-1}\right\}, \qquad (3)$$

$$n = 0, 1, 2, \ldots .$$

В соответствии с предыдущим, общее число колебательных квантов на протяжении быстрой стадии процесса остается неизменным. Чтобы убедиться в этом, достаточно найти уравнение, определяющее зависимость α от времени. Умножая уравнение (2) на n и суммируя по всем n, получаем после простых сокращений

$$\frac{d\alpha}{dt} = ZP_{10}\,(1 - e^{-\theta})\,[\alpha\,(t) - \alpha\,(\infty)]. \qquad (4)$$

Пренебрегая в (4) членами порядка τ_1/τ_2, получаем в том же приближении, что и (3), следующее уравнение:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0 \text{ или } \alpha = \text{const}. \qquad (5)$$

Таким образом, для моментов времени $t \ll \tau_2$ система уравнений (2) переходит в (3), при этом автоматически выполняется условие (5). Последнее условие значительно упрощает решение системы (3), поскольку оно превращает ее в линейную.

Для решения уравнений (3) в соответствии с [2] целесообразно ввести производящую функцию $G\,(z, t) = \sum_{n=0}^{\infty} z^n x_n\,(t)$. Умножая уравнение (3) на z^n и суммируя по всем n, получим для определения $G\,(z, t)$ линейное дифференциальное уравнение в частных производных первого порядка. Решение этого уравнения имеет вид:

$$G\,(z, t) = \frac{1 - e^{\theta_0}}{(z - e^{\theta_0}) - (z-1)\,e^{-\tau}}\, G\left(\frac{(z-1)\,e^{-\tau}e^{\theta_0} - (z - e^{\theta_0})}{(z-1)\,e^{-\tau} - (z - e^{\theta_0})}\right), \qquad (6)$$

где

$$\tau = ZQ_{10}t, \text{ а } \theta_0 = \ln\,(1 + \alpha^{-1}).$$

$G_0\,(z) = G\,(z, 0) = \Sigma z^n x_n\ (0)$ определяется начальными условиями. Искомые выражения $x_n\,(t)$ находятся из $G\,(z, t)$ как коэффициенты при z^n. Конкретный вид $x_n\,(t)$ для некоторых типичных начальных условий определен в [2].

Стационарное решение системы (3) можно найти из (6), положив $\tau = \infty$. Практически, однако, можно считать, что τ конечно и удовлетворяет условию $\tau \gg 1$. Последнее неравенство не противоречит условию $t \ll \tau_2$, при котором справедлива система (3), так как благодаря условию $\tau_2 \gg \tau_1$ всегда можно найти такие t, для которых одновременно будет справедливо $t \ll \tau_2$ и $\tau \sim \frac{t}{\tau_1} \gg 1$. Подставляя $\tau = \infty$ в (6), получаем

$$G\,(z, \infty) = \frac{1 - e^{\theta_0}}{z - e^{\theta_0}}\, G_0\,(1) = \frac{1 - e^{\theta_0}}{z - e^{\theta_0}},$$

поскольку

$$G_0\,(1) = \Sigma\, x_n\,(0) = 1.$$

Разлагая $G\,(z, \infty)$ по степеням z^n, находим

$$G\,(z, \infty) = (1 - e^{-\theta_0})\,\Sigma z^n e^{-n\theta_0}$$

и

$$x_n\,(\infty) = (1 - e^{-\theta_0})\,e^{-n\theta_0} \qquad (7)$$

Время установления этого распределения равно $\tau_1 = \frac{t}{\tau} = \frac{1}{ZQ_{10}}$, что в точности совпадает с ранее сказанным.

Медленная стадия процесса установления равновесия, т. е. эволюция квазистационарного распределения к равновесному, определяется из решения полной системы уравнений (2), причем решение ищется в виде

$$x_n(t) = (1 - e^{-v(t)})\, e^{-nv(t)}, \tag{8}$$

где

$$v(t) = \ln\,(1 + \alpha^{-1}(t))$$

является неизвестной функцией времени. Легко видеть, что при таком выборе решения последняя скобка в правой части (2) тождественно обращается в нуль и для определения $x_n(t)$ остается следующая система уравнений:

$$\frac{dx_n}{dt} = ZP_{10}\left\{(n+1)\,x_{n+1} - [(n+1)e^{-\theta} + n]\,x_n + ne^{-\theta}\,x_{n-1}\right\}, \tag{9}$$

$$n = 0,\ 1,\ 2,\ldots$$

Поскольку решение системы (9) ищется в виде (8), т. е. считается, что в каждый данный момент существует больцмановское распределение со своей температурой, то масштаб времени в рассматриваемом медленном процессе должен быть значительно больше τ_1.

Для получения решения в явном виде нет необходимости решать всю систему уравнений (9). Поскольку $x_n(t)$ зависят только от $\vartheta(t)$, которая, в свою очередь, зависит только от α, достаточно найти $\alpha = \alpha(t)$. Уравнение, определяющее зависимость α от времени, выведено ранее (см. [4]). Считая, что температура, соответствующая поступательным степеням свободы, не меняется в процессе релаксации, т. е. $ZP_{10}(1 - e^{-\theta})$ не зависит от времени, решение уравнения (4) можно записать в следующем виде:

$$\alpha(t) - \alpha(\infty) = [\alpha(0) - \alpha(\infty)]\, e^{-t/\tau_2}, \tag{10}$$

где

$$\tau_2 = \frac{1}{ZP_{10}\,(1 - e^{-\theta})}.$$

Подставляя (10) в (8) и учитывая, что $\theta_0 = \ln(1 + \alpha^{-1}(0))$, а $\theta = \ln(1 + \alpha^{-1}(\infty))$, получаем

$$\vartheta(t) = \ln\left[\frac{e^{-t/\tau_2}\,(1 - e^{\theta - \theta_0}) - e^{\theta}\,(1 - e^{-\theta_0})}{e^{-t/\tau_2}\,(1 - e^{\theta - \theta_0}) - (1 - e^{-\theta_0})}\right]. \tag{11}$$

Выражение (4), как и следовало ожидать, совпадает с соответствующим выражением для ν в [2].

Если процесс установления равновесия по колебательным степеням свободы сопровождается заметным падением температуры, соответствующей поступательным степеням свободы, то при решении уравнения (4) необходимо учитывать зависимость θ и $P_{10}(\theta)$ от времени, т. е. от $\alpha(t)$. Учет этой зависимости, однако, ничего принципиально нового не вносит.

Легко видеть, что основные результаты настоящей работы, касающиеся общей схемы установления равновесия в изолированной системе осцилляторов, будут справедливы и для любых других разумных моделей двухатомных молекул, если выполнено обязательное условие $\tau_2 \gg \tau_1$.

В заключение автор благодарит проф. Е. В. Ступоченко за обсуждение результатов настоящей работы.

Выводы

Процесс установления равновесия по колебательным степеням свободы в изолированной системе гармонических осцилляторов происходит в две стадии.

В результате первой, быстрой, стадии имеющиеся колебательные кванты распределяются между осцилляторами таким образом, что устанавливается квазистационарное больцмановское распределение с температурой, определяемой первоначальным запасом колебательных квантов и не зависящей от прочих начальных условий.

Во второй, медленной, стадии процесса начинается переход поступательной энергии в колебательную, в результате которого происходит эволюция квазистационарного распределения к равновесному, при этом функция распределения, сохраняя больцмановский вид, меняет только свою температуру.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
3.XI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ландау, Е. Теллер. Phys. Z. Sowjet, **10**, 34, 1936.
2. E. Montroll, K. Shuler, J. Chem. Phys., **26**, 454, 1957.
3. R. Schwartz, Z. Slavsky, K. Herzfeld, J. Chem. Phys., **20**, 1591, 1952.

VIBRATION RELAXATION OF DIATOMIC MOLECULES

A. I. Osipov (Moscow)

Summary

The establishment of equilibrium with respect to the vibrational degrees of freedom in an isolated system of harmonic oscillators occurs in two stages. As a result of the first, rapid stage the available vibrational quanta are distributed between the oscillators in such a way that a quasi-stationary Boltzmann distribution prevails, with the temperature determined by the initial supply of vibrational quanta and independent of the other initial conditions. In the second, slow stage translational energy begins to pass over to vibrational, as a result of which the quasi-stationary distribution transforms to equilibrium distribution; the distribution function, preserving the appearance of a Boltzmann function, changing only its temperature.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

К ТЕОРИИ РАСТВОРЕНИЯ НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

А. Н. Орлов и С. Н. Фишман

Травление поверхности кристаллов с целью выявления дислокаций является одним из основных методов изучения этих дефектов кристалла. Однако при интерпретации фигур травления встречаются трудности, поскольку травление является сложным процессом, протекающим на неоднородной поверхности в неравновесных условиях. Состав травителя и режим травления подбираются в настоящее время эмпирически.

Хотя травление как металлографический метод исследования применяется давно, лишь за последние годы делались попытки определить на опыте количественно влияние различных факторов на кинетику растворения неоднородной поверхности [1,2]. Термодинамические условия образования ямок травления рассматривались в работе [3];в работе [4] эти условия использованы при определении допустимых значений скачка химического потенциала $\Delta\mu$ на поверхности кристалла, при которых возможно образование ямок травления в точках выхода дислокаций. Если $\Delta\mu$ слишком мало, растворение практически не идет, если $\Delta\mu$ слишком велико, плотность очагов растворения на неискаженной поверхности кристалла больше плотности дислокаций, так что последние отдельно не выявляются Элементарные соображения об образовании и форме дислокационных ямок травления имеются в работах [5, 6, 7]. Однако скорость растворения и закон изменения формы поверхности со временем, насколько нам известно, до сих пор не рассчитывались.

В настоящей статье предпринята попытка количественного исследования весьма элементарной макроскопической модели механизма растворения неоднородной поверхности, находящейся в растворе травителя. Наши рассуждения применимы к любому проводящему твердому телу. Для определенности будем говорить о растворении металла.

Рассмотрим поверхность раздела металл — раствор при следующих упрощающих предположениях.

1. Скачок химического потенциала * на границе однородного металла с раствором остается со временем постоянным и может изменяться только за счет перемещения границы во время растворения в участки металла с другим значением химического потенциала (обусловленным концентрационными неоднородностями в сплаве, упругими напряжениями и т. п.).

2. Влияние градиента температуры на растворение пренебрежимо мало.

3. Бесконечно протяженная поверхность металла в исходный момент $t = 0$ является плоской.

4. Отсутствует конвективный перенос вещества.

Будем описывать уход частиц металла с поверхности, вводя в рассмотрение плотность потока вещества $\vec{j}$ в растворе, которая связана с градиентом химического потенциала $\Delta\mu$ соотношением [8]

$$\vec{j} = -\alpha\nabla\mu. \qquad (1)$$

Коэффициент пропорциональности α связан с коэффициентом диффузии D и производной $\partial\mu/\partial c$, где c — концентрация растворенного вещества, следующим образом:

$$D = \frac{\alpha}{\rho}\frac{\partial\mu}{\partial c}, \qquad (2)$$

ρ — плотность раствора.

* При наличии электрического поля химический потенциал включает в качестве слагаемого электрический потенциал.

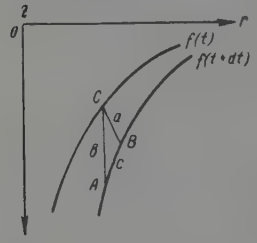
В частности, для идеальных растворов

$$D = \frac{\alpha}{\rho}\frac{RT}{cM}, \tag{3}$$

где T — температура, R — газовая постоянная, M — молекулярный вес.

Если поверхность кристалла является поверхностью равного химического потенциала, то все ее участки растворяются одинаково. В случае идеального кристалла химический потенциал неодинаков в различных точках поверхности. Это приводит к тому, что токи с поверхности разные на разных участках, и в местах с большим градиентом μ вытравливаются углубления.

Приступая к вычислению скорости травления, ограничимся для простоты рассмотрением случая, когда химический потенциал $\mu(\vec{r})$ обладает цилиндрической симметрией, причем ось симметрии $0z$ направлена по нормали к исходной плоской поверхности образца. Из соображений симметрии следует, что азимутальная компонента плотности тока $j_\varphi = 0$, и достаточно рассмотреть произвольную плоскость (z,r).



Последовательные положения поверхности растворяющегося кристалла около дислокации

Найдем уравнение, которому подчиняется форма поверхности (см. рисунок)

$$z = f(r, t). \tag{4}$$

К моменту $t + dt$ поверхность сместится. Изменение ординаты некоторой точки C на расстояние r от оси за время dt равно $b = -\frac{\partial f}{\partial t}dt$. Точка, которая в момент t имела координаты r и $f(r, t)$, за время dt сместится вдоль направления тока (не совпадающего в общем случае с направлением нормали) на расстояние $a = \rho_м^{-1} j\, dt$ ($\rho_м$ — плотность металла). Из треугольника ABC (см. рисунок) с учетом соотношений $\sin C = (j_r/|\vec{j}|)_{z=f(r,t)}$, $\cos C = (j_z/|\vec{j}|)_{z=f(r,t)}$, $\operatorname{ctg} A = \frac{\partial f}{\partial r}$, получаем

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_м}\left(j_z\big|_{z=f(r,t)} + \frac{\partial f}{\partial r} j_r\big|_{z=f(r,t)}\right). \tag{5}$$

Выразим компоненты потока j_z и j_r при помощи соотношения (1). Если не учитывать зависимости химического потенциала от наклона поверхности (изотропный металл) и ее кривизны, то значение $\mu(z, r)$ на поверхности $f(r, t)$ есть функция только от r, которую обозначим через $\varepsilon(r)$:

$$\mu(r, z, t)\big|_{z=f(r,t)} \equiv \bar{\mu}(r, f(r, t), t) = \varepsilon(r). \tag{6}$$

В общем случае ε зависит и от производных $\partial f/\partial r$ и $\partial^2 f/\partial r^2$:

$$\bar{\mu}(r, f(r, t), t) = \varepsilon(r, f(r, t), \partial f/\partial r, \partial^2 f/\partial r^2). \tag{6a}$$

Разрешим равенство (6) относительно $f(r, t)$:

$$f(r, t) = v(r, \varepsilon(r); t). \tag{7}$$

Дифференцируя (6) и (7) по r, найдем

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial r} = \bar{\mu}'_r + \bar{\mu}'_f \frac{\partial f}{\partial r};\quad \frac{\partial f}{\partial r} = v'_r + v'_\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial r}. \tag{8}$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial r} = \bar{\mu}'_r + \bar{\mu}'_f\left(v'_r + v'_\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial r}\right).$$

Так как $\partial\varepsilon/\partial r$, вообще говоря, произвольно, можно приравнять коэффициенты при этой производной, что дает

$$\overline{\mu}'_f = (v'_\varepsilon)^{-1}, \quad \overline{\mu}'_r = -v'_r/v'_\varepsilon. \tag{9}$$

Подчеркнем, что частные производные v'_r и v'_ε имеют математический смысл производных от функции трех независимых аргументов $v(r, \varepsilon, t)$. Это будет использовано ниже при отыскании решения дифференциального уравнения в частных производных (10).

Теперь можно выразить компоненты плотности тока с поверхности через производные от функции v при помощи соотношений

$$\left.\frac{\partial\mu}{\partial z}\right|_{z=f(r,t)} = \overline{\mu}'_f = \frac{1}{v'_\varepsilon}, \quad \left.\frac{\partial\mu}{\partial r}\right|_{z=f(r,t)} = \overline{\mu}'_r = -\frac{v'_r}{v'_\varepsilon}$$

и привести уравнение (5) к виду

$$\frac{\partial v}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial \varepsilon} = \frac{\alpha}{\rho_м}\left[1 - \frac{\partial v}{\partial r}\left(\frac{\partial v}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial \varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial r}\right)\right]. \tag{10}$$

Это уравнение должно решаться при следующих граничных условиях:

$$v = 0 \text{ при } t = 0, \tag{11}$$

$$v = 0 \text{ при } \varepsilon = 0. \tag{12}$$

Решением (10), удовлетворяющим условиям (11) и (12), является

$$v = -2\left[\frac{t}{\rho_м}\int_0^\varepsilon \alpha(\varepsilon)\, d\varepsilon\right]^{1/2}. \tag{13}$$

Для случая идеального раствора это выражение с учетом (3), (12) и соотношения $c = c_0 \exp(\mu M/RT)$ дает

$$v = -2\left[Dt\frac{\rho}{\rho_м}c_0\left(e^{M\varepsilon/RT} - 1\right)\right]^{1/2}. \tag{14}$$

Если можно пренебречь концентрационными эффектами (например, если решающую роль играет не градиент химического, точнее — электрохимического потенциала, а градиент электрического потенциала), то, полагая $c = 1$, т. е. число носителей заряда равным числу ρN (M ионов в 1 $см^3$, из (13) с учетом (3) и (12) получаем $v = -2(Dt\varepsilon M\rho/\rho_м RT)^{1/2}$ или, вводя электропроводность раствора по формуле (9),

$$\varkappa = n^2e^2\frac{ND}{RT}\rho\frac{N}{M}, \tag{15}$$

$$v = -2(\varkappa t\varepsilon M^2/n^2\rho_м F^2)^{1/2}, \tag{16}$$

где $F = Ne$ — число Фарадея, n — валентность иона металла в растворе. Уравнения (13), (14), (16) связывают форму растворяющейся поверхности $v = f$ со значением химического потенциала ε на поверхности f, связанного, в свою очередь, с распределением свободной энергии в металлах. Зависимость f от времени оказывается параболической *. Если изменение химического потенциала обусловлено локальным искажением кристаллической решетки или концентрационными неоднородностями, образуется ямка травления (или бугорок).

* Как известно [10], такой результат является типичным для случая нестационарного процесса на бесконечно протяженном электроде.

В общем случае, когда ε определяется уравнением (6а), решение уравнения (10) дает не искомую функцию $f(r,t)$, а новое уравнение для ее определения. Если решением (10) является (16), то это уравнение имеет вид:

$$v = f(r,t) = -2[DtM\rho\varepsilon(r, f, \partial f/\partial r, \partial^2 f/\partial r^2)|\rho_м RT]^{1/2}. \qquad (16а)$$

Рассмотрим в качестве примера случай, когда процесс растворения определяется градиентом электрического потенциала $\varphi = M\mu/nF$, а зависимость $\varphi(\vec{r})$ обусловлена выходом на поверхность дислокации. Это может иметь место в металле, где участки с различной свободной энергией, погруженные в электролит, образуют своего рода гальванический элемент. Плотность потока вещества с поверхности определяется разностью потенциалов $\Delta\varphi$ между образцом и раствором, которая по предположению изменяется от точки к точке за счет упругого искажения кристаллической решетки * и связана со скачком химического потенциала $\Delta\mu$ соотношением.

$$\Delta\mu = \frac{nF}{M}\Delta\varphi = \frac{1}{\rho_м}\left(-\varepsilon_0 + \frac{Gb^2}{8\pi r^2}\right) + \frac{nF}{M}\varphi_0. \qquad (17)$$

Здесь ε_0 обозначает энергию связи единицы объема идеальной решетки, φ_0 — прочие слагаемые скачка потенциала на поверхности, которые по предположению не зависят от r, G — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса. Подставляя в (16) вместо ε значение $\Delta\mu$ (17), получим **

$$v = -2\left[\frac{\varkappa M^2 t}{n^2F\rho_м}\left(-\varepsilon_0 + \frac{Gb^2}{8\pi r^2} + \frac{\rho_м nF}{M}\varphi_0\right)\right]^{1/2}. \qquad (18)$$

Глубина ямки травления на расстоянии r_0 от центра дислокации равна

$$h = |v(\infty, t) - v(r_0, t)| = C_0\sqrt{t}\left(\sqrt{1 + C_1/r_0^2} - 1\right), \qquad (19)$$

где

$$C_0 = 2\sqrt{\frac{\varkappa}{\rho_м}U}\,\frac{M}{nF},\quad C_1 = Gb^2/8\pi U,\quad U = -\varepsilon_0 + \rho_м nF\varphi_0/M.$$

Оценим глубину h на расстоянии $r \approx 10^3$, $b \approx 10^{-5}$ *см* при времени травления $t = 100$ сек. в кислоте с электропроводностью $\varkappa = 10^{-9}$ CGSM, приняв для примера константы для меди $M = 64$, $\rho_м = 9$, $n = 1$, $G = 10^{12}$ *дин/см*^{2}. Значение φ_0 неизвестно. Полагая для оценки $|\varepsilon| = \rho_м nF\varphi_0/M$ ($U = 0$, т. е. при таком значении φ_0 скачок потенциала на поверхности идеального кристалла равен нулю и растворение не идет), получим преуменьшенное значение $h \approx \frac{2M}{nF}\frac{b}{r_0}\sqrt{\frac{\varkappa lG}{8\pi\rho_м}} \approx 10^{-5}$ *см*. На таком расстоянии r_0 стенки ямки наклонены под углом 45° к поверхности. По порядку величины это значение h, а также форма ямки совпадают с на-

* Если растворение обусловлено концентрационными неоднородностями в виде облаков Коттрелла, можно ожидать, что эффект будет такого же порядка. В самом деле, основной причиной образования облаков Коттрелла является понижение упругой энергии ε_G решетки вблизи дислокации. При этом концентрация примесных атомов и обусловленное ею изменение потенциала $\Delta\varphi$ у поверхности так же зависит от r, как $\varepsilon_G \sim r^{-2}$. Что касается абсолютной величины *не* $\Delta\varphi$, то на расстоянии $r \sim b$, где концентрация облака $c \sim 1$, она порядка 1 *эв*, т. е. того же порядка, как упругая энергия на атом на этом расстоянии. Однако на расстоянии $r \gtrsim 10\,b$ при температуре выше комнатной c практически не отличается от средней по объему кристалла концентрации. Следует иметь в виду, что вследствие релаксации упругих напряжений у поверхности величина ε_G в (17) преувеличена. Не исключено, что уменьшение ε_G с расстоянием r у поверхности идет медленнее, чем $\sim r^{-2}$, однако этот вопрос требует отдельного исследования.

** Непосредственный расчет задачи о распределении плотности электрического тока $\vec{i} = \vec{j}nF/M$, в котором (1) заменяется на $\vec{i} = -\varkappa\nabla\varphi$, дает тот же результат без использования (3) и (15).

блюдаемыми на опыте*. При малых значениях r_0, согласно (19), получается весьма глубокая и узкая ямка. Это связано с тем, что в нашем расчете не учтена поверхностная энергия (ср. [3]) и изменение φ_0 у поверхности узкой ямки, радиус которой порядка толщины двойного слоя. В случае $|\varepsilon| < \rho_м\ nF\varphi_0/M$ глубина ямки меньше, а наклон стенок более крутой, чем при $U = 0$.

Хотя в приведенном расчете не учтены такие важные факторы, как анизотропия кристалла и зависимость скачка химического потенциала от индексов граней, полученные результаты дают основание полагать, что рассмотренная грубая модель отражает некоторые существенные стороны явления растворения твердого тела с дефектами кристаллической решетки. Уточнение модели представляется целесообразным лишь после более детальных экспериментальных исследований процесса растворения (в частности, роли поверхностных пленок, отвода продуктов реакции и др.).

Выводы

1. Растворение изотропного твердого тела определяется уравнением (10), а анизотропного — уравнением вида (16а).
2. Решение уравнения (10) дает параболическую зависимость координаты поверхности от времени.
3. Если неоднородность поверхности вызвана упругими искажениями решетки вблизи выхода дислокации на поверхность, расчет дает порядок величины скорости травления, согласующийся с экспериментальными данными.

АН СССР
Институт физики металлов
г. Свердловск

Поступила
5.XI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Gilman, W. G. Johnston Sears. J. Appl. Phys., 29, 1958.
2. В. Р. Регель, В. М. Степанова, Кристаллография, 4, 226, 1959.
3. N. Cabrera, M. M. Levine, J. S. Plaskett, Phys. Rev., 96, 1153 1954.
4. N. Cabrera, J. chim. phys., 53, 675, 1956.
5. J. J. Gilman, W. G. Johnston, J. appl. Phys., 27, 1018, 1956.
6. M. Yamamoto, Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ., A 10, 1, 1958.
7. S. Amelinckx, Philos. Mag., 1, 269, 1956.
8. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, ГИТТЛ, 1958.
9. Л. Э. Гуревич, Основы физической кинетики, ГИТТЛ, 1940.
10. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов, Изд. Моск. ун-та, 1952.

THEORY OF DISSOLUTION OF THE HETEROGENEOUS SURFACE OF A SOLID

A. N. Orlov and *S. N. Fishman* *(Sverdlovsk)*

Summary

An equation determining the time change in shape of the surface of a dissolving solid when the chemical potential of the metal is not constant along the surface and polarization effects do not change the value of the chemical potential jump with time, has been derived and solved. The formation of etching grooves at the sites of surface dislocations has been examined as illustration.

* К сожалению, в литературе нет количественных данных по скорости вытравливания ямок на дислокациях в кристаллах, в которых влияние анизотропии на растворение мало и получаются рассмотренные нами ямки с цилиндрической симметрией

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

О ПОВЕДЕНИИ ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСПЛАВАХ СИЛИКАТОВ

В. И. Миненко, С. М. Петров и Н. С. Иванова

Наиболее надежным методом экспериментального определения термодинамической активности ионов, широко используемым при исследовании растворов, является метод электродвижущих сил. Однако применение этого метода для исследования расплавленных систем, особенно расплавов силикатов, существенно затруднено из-за отсутствия сравнительных данных о различных электродах и отсутствия электродов, обеспечивающих необходимую точность измерений.

В ряде работ [1—5] применялись электроды из металлов, ионы которых содержались в расплаве. При этом, как правило, обратимость электродов по отношению к ионам, участвующим в предполагаемой электродной реакции, экспериментально не доказывалась, а ошибка измерений нередко превышала 10—15% от определяемой величины и в ряде случаев совершенно не учитывалась.

В связи с этим одной из задач, стоящих при проведении исследований расплавов методом э. д. с., является разработка электродов, пригодных для изучения возможно более широкого круга расплавов, обеспечивающих стабильность и достаточную точность полученных значений э. д. с.

Целью настоящей работы являлась разработка электрода, пригодного для исследования расплавов, содержащих окислы различных металлов, стойкого по отношению к расплавам и дающего достаточно устойчивые показания, а также установление зависимости потенциала этого электрода от состава расплава, газовой фазы и температуры.

Экспериментальная часть

В качестве материала электрода нами выбрана платина. Поведение электрода изучалось на концентрационных цепях типа Pt, $O_2(P_{O_2})$ (расплав I), $|Al_2O_3|$ (расплав II), $O_2(p_{O_2})$, Pt, в которых электролитами являлись расплавы систем $PbO—SiO_2$, Na_2O — CaO — SiO_2 и MeO — PbO — SiO_2, где MeO — окисел металла второй группы периодической системы Д. И. Менделеева.

Зависимость потенциала электрода от активности ионов кислорода в расплаве изучалась при одинаковых парциальных давлениях кислорода в околоэлектродном пространстве и различных составах расплавов, находящихся в правой и левой частях электролитической ячейки, а зависимость потенциала электрода от парциального давления кислорода в газовой фазе — при одинаковых составах расплавов и различных парциальных давлениях кислорода в правой и левой частях электролитической ячейки. Обычно составы газовой фазы и расплава, находящихся в одной из частей электролитической ячейки, в данной серии опытов оставались одними и теми же, в то время как в другой части они изменялись от опыта к опыту.

Постоянство состава газовой фазы поддерживалось путем непрерывной подачи с постоянной скоростью в околоэлектродное пространство (при помощи алундовой трубки) газовой смеси с заданным содержанием кислорода.

Необходимые расплавы приготовлялись из тщательно измельченных и перемешанных реактивных окислов квалификации «ч. д. а» *, взятых в требуемой пропорции путем сплавления их в корундовых тиглях и выдержке при 1200° в течение 1,5—2 час.

Полученные расплавы охлаждались, затвердевшие стекла измельчались и анализировались с целью установления состава, после чего использовались для загрузки в

---

* Na_2O вводилась в виде Na_2CO_3.

корундовую электролитическую ячейку, выполненную из двух тиглей различного диаметра, вставленных друг в друга.

Расплавы различных частей ячейки разделялись стенкой и дном меньшего тигля, играющими роль солевого мостика [6].

Однородность расплавов контролировалась по прозрачности полученных стекол.

Газовые смеси с различным содержанием кислорода приготовлялись из кислорода, полученного при разложении хлората калия и воздуха. Состав смеси контролировался путем анализа.

С целью очистки от углекислого газа и паров воды смесь газов из газометра перед поступлением в околоэлектродное пространство пропускалась через склянки с концентрированной серной кислотой, натронной известью и пятиокисью фосфора.

Измерения э. д. с. осуществлялись при 800, 940, 1000, 1100 и 1200° с точностью 0,1 *мв* по обычной потенциометрической схеме с использованием в качестве измерительного устройства потенциометра ППТВ-1.

Температура в печи измерялась платинородий-платиновой термопарой и поддерживалась на заданном уровне в пределах $\pm 5°$ при помощи терморегулятора.

Подготовленная соответствующим образом электролитическая ячейка помещалась в печь, силикаты расплавлялись и доводились до заданной температуры, в расплавы погружались на глубину 5 –7 *мм* платиновые электроды из проволоки диаметром 0,5—1,0 *мм*, после чего устанавливался равномерный ток газа и начинались измерения э. д. с.

Значения э. д. с. записывались через каждые 2 мин. Характер изменения э. д. с. цепей во времени показан на рис. 1. Обычно постоянство э. д. с. достигалось по истечении 30—60 мин. Установившиеся значения принимались в качестве характерных для данной цепи.

Расхождения между данными двух параллельных опытов, как правило, не превышали 3 *мв* и в редких случаях достигали 5 *мв*.

Во всех случаях * отрицательным был электрод, погруженный в расплав с более высоким содержанием окислов металла, а следовательно, и более высокой активностью в расплаве ионов кислорода. Последнее обстоятельство дает основание принять в качестве потенциалопределяюще-

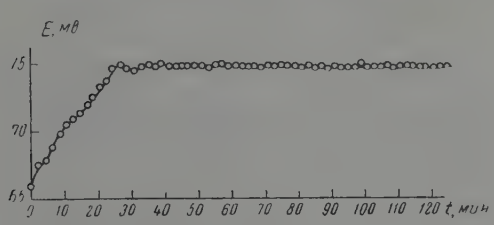


Рис. 1

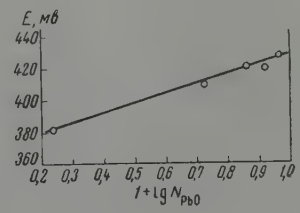


Рис. 2

Рис. 1. Изменение э.д.с. цепи во времени

Рис. 2. Зависимость э.д.с. цепи Pt, O_2 ($p_{O_2} = 0{,}21$ *ата*) | PbO (70,4 вес.%) + SiO_2 (29,6 вес.%) | Al_2O_3 | SiO_2 (100 — x вес. %) + PbO (x вес. %) | O_2 ($p_{O_2} = 0{,}21$), Pt от логарифма мольной доли PbO в системе $4\,PbO \cdot SiO_2$—PbO при 940°

го процесса реакцию

$$2O^{2-} = O_2 + 4e \qquad (1)$$

и предположить, что зависимость потенциала платинового электрода от активности ионов кислорода будет определяться уравнением вида

$$\pi = A - B \lg a_{O^{2-}}. \qquad (2)$$

Если учесть, что активность ионов кислорода пропорциональна активности окисла металла, а последняя пропорциональна мольной доле окисла в расплаве, то в случае подтверждения правильности реакции (1), принятой в качестве потенциалопределяющей, потенциал электрода при

* Проведены измерения э. д. с. более 360 цепей при различных температурах.

одинаковом парциальном давлении кислорода в обеих частях электролитической ячейки будет являться линейной функцией логарифма мольной доли окисла металла в расплаве.

Экспериментальные данные полностью подтверждают это положение. Более того, величины n в выражении $B = 2{,}303\,RT/nF$ уравнения (2), полученные на основании экспериментальных данных, во всех случаях весьма близки к значению 4.

Для иллюстрации вышеизложенного на рис. 2 приводится зависимость э.д.с. цепи:

$$\mathrm{Pt},\ \mathrm{O_2}\,(p_{\mathrm{O_2}} = 0{,}21\ ama)\,|\,\mathrm{PbO}\,(70{,}4\ \text{вес.}\,\%) + \mathrm{SiO_2}\,(29{,}6\ \text{вес.}\,\%)$$

$$|\,\mathrm{Al_2O_3}\,|\,\mathrm{SiO_2}\,(100 - x\ \text{вес.}\,\%) + \mathrm{PbO}\,(x\ \text{вес.}\,\%)\,|\,\mathrm{O_2}\,(p'_{\mathrm{O_2}} = 0{,}21\ ama),\ \mathrm{Pt}$$

от мольной доли PbO в системе $PbO \cdot SiO_2$ — PbO при 940°. Значение n в этом случае равно 3,95.

Зависимость потенциала платинового электрода от парциального давления кислорода в околоэлектродном пространстве изучалась на примере более 20 концентрационных цепей.

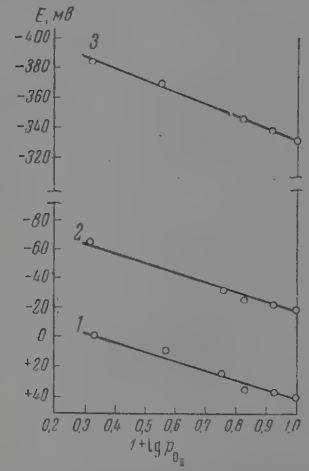


Рис. 3. Зависимость э.д.с.цепей от парциального давления кислорода в газовой фазе при 1000°: *1* — цепь Pt, $O_2\,(p_{O_2} = 0{,}21\ ama)\,|\,PbO$ (70,4 вес. %) + SiO_2 (29,6 вес % $|\,Al_2O_3\,|\,PbO$ (70,4 вес. %) + SiO_2 (29,6 вес. %) $|\,O_2\,(p'_{O_2} = x\ ama)$, Pt; *2* — то же с составом PbO (75 вес.%) + + SiO_2 (25 вес. %) в правой части ячейки; *3* — то же с составом PbO (95 вес. %) + SiO_2 (5 вес. %) в правой части ячейки

Содержание кислорода в околоэлектродном пространстве одной из частей электролитической ячейки при этом оставалось одним и тем же, а в другой части изменялось от 21 до 100%.

Экспериментальные данные о зависимости э. д. с. некоторых цепей от парциального давления кислорода при 1000° приведены на рис. 3, из которого видно, что потенциал платинового электрода при повышении парциального давления кислорода p'_{O_2} становится более положительным и является функцией вида

$$\pi = A' + B' \lg p'_{O_2}. \qquad (3)$$

где $A' = A - B \lg a_{O^{2-}}$, а $B' = 2{,}303\ RF/nF$.

Обработка данных кривых, приведенных на рис. 3, дает значение n, равное 4*, что подтверждает не только справедливость приведенной выше для описания электродного процесса реакции, но и указывает на обратимость платинового электрода по отношению к ионам кислорода к кислороду.

* Опытные значения колеблются от 3,97 до 4,26

Механизм процессов, протекающих на электроде, по-видимому, может быть представлен схемой

$$O_2\,(\text{газ}) \rightleftarrows 2O_{(Pt)} \rightleftarrows 2O^{2-}{}_{(Pt)} \rightleftarrows 2O^{2-}\,(\text{расплав}) \qquad (4)$$

в которой первый процесс является адсорбционным и зависит от парциального давления кислорода в газовой фазе, второй — от характера поверхности электрода и третий — от активности ионов кислорода в расплаве.

В соответствии с этой схемой и полученными экспериментальными данными, потенциал платинового электрода определяется уравнением

$$\pi = A - B\,\lg a_{O^{2-}} + B'\lg p'_{O_2}.$$

В результате исследования поведения платинового электрода при различных температурах получены зависимости, аналогичные приведенным на рис. 2 и 3 и отличающиеся значениями коэффициентов при логарифмических членах, которые изменяются пропорционально температуре, выраженной в °К.

Выводы

1. Исследована зависимость потенциала платинового электрода от активности ионов кислорода в расплаве, парциального давления кислорода в газовой фазе и температуры.
2. Показано, что платиновый электрод в расплавах силикатов обратим по отношению к ионам кислорода.
3. Предложена схема механизма процессов, протекающих на электроде.

Харьковский инженерно-экономический институт

Поступила 5.XI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Есин, Электрохимические исследования в области металлургии в кн. «Проблемы металлургии», М., 1953, стр. 64; О. А. Есин, И. Т. Срывакин, В. В. Хлынов, Ж. неорган. химии, 2, 2429, 1957.
2. S. N. Flengas, T. R. Ingraham, Canad J. Chem., 35, 10, 1939; 35, 1254, 1957.
3. Б. Ф. Марков, Докл. АН СССР, 108, 115, 1956.
4. Л. Н. Ложкин и Л. Н. Герасименко, Исследование системы закись свинца — силикат свинца методом измерения э. д. с., Тр. Ленинградск. политехн. ин-та им. М. И. Калинина, № 188, 1957.
5. R. K. Edwards, J. H. Downing, T. D. Cabiccot, J. Phys. Chem., 61, 255, 1957.
6. H. Flood, T. Forland, K. Mötzfeldt. Acta. Chem. Scand., 6, 257, 1952.

THE BEHAVIOR OF A PLATINUM ELECTRODE IN SILICATE MELTS

V. I. Minenko, S. M. Petrov and *N. S. Ivanova (Kharkov)*

Summary

The dependence of the potential of a platinum electrode upon the activity of oxygen ions in the melt, partial pressure of oxygen in the gaseous phase and the temperature has been investigated. It has been shown that in melts the platinum electrode is reversible with respect to oxygen ions. A mechanism of the electrode processes has been proposed.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 7

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Л. П. Холпанов

В большинстве случаев принимается, что характер процесса электролиза определяется самой медленной стадией в цепи последовательных явлений, образующих электродную реакцию. Если такой медленной стадией, определяющей электролиз, служит миграция ионов и ионная диффузия, ускорить электролиз можно при помощи энергичного перемешивания. Применение мешалок практически затрудняет получение воспроизводимых данных при выполнении электрохимических измерений. Лучшая воспроизводимость данных достигается при применении вращающегося электрода.

Обзор работ по полярографии с вращающимся электродом дается в книге О. А. Сонгиной [1]. Изучение электролиза на вращающемся электроде посвящен ряд работ. Исследования показали, что плотность тока при заданной величине потенциала возрастает с угловой скоростью. Эту зависимость можно в общем виде записать так:

$$I = K\ \omega^n .$$

Разными авторами по-разному оценивалась величина показателя степени n. Эйкен [2] указывает, что плотность предельного тока пропорциональна скорости вращения электрода в степени 0,5—0,6. В опытах Ван-Наме [3] показатель степени n менялся в интервале 0,7—0,9. В работах Кинга [4] и Вильдермана [5] диффузионный ток оказался пропорциональным угловой скорости вращения электрода в степени 0,9—1,0. В наиболее тщательно проведенных измерениях Эйкена [6] и Б. Н. Кабанова [7,8] плотность предельного тока возрастала с угловой скоростью вращения в степени 0,5.

Такое расхождение в показателе степени у угловой скорости вращения электрода объясняется тем, что влияние вращения различно сказывается для случаев ламинарного и турбулентного режима движения жидкости. Теоретическому рассмотрению данного вопроса способствовало то, что математическая сторона гидромеханики вращения диска в спокойной жидкости успешно разрешена Карманом [9]. Им найдено распределение скоростей движения жидкости около вращающегося диска в виде степенных рядов функции F, G, H. Впоследствии Кохрен [10] вычислил значение этих функций более точно посредством численного интегрирования. Подстановка найденного в явном виде распределения скоростей движения жидкости при вращении диска в уравнение конвективной диффузии позволяла решить теоретически важный для электрохимиков вопрос. Введя в начале решения ограничительное условие о независимости концентрации у электрода от расстояния от центра вращения и от угловой координаты, В. Г. Левич [11] впервые теоретически доказал, что диффузионный ток на поверхность вращающегося дискового электрода возрастает с угловой скоростью вращения в степени 0,5. Это упростило расчеты в полярографических исследованиях, где применение дискового электрода получило большое практическое значение. В последнее время в совместной работе Я. Коутецкий и В. Г. Левич [12] разработали теорию дискового электрода применительно к электродным реакциям, сопровождающимся химической реакцией в объеме раствора. Случай разных коэффициентов диффузии в этой задаче рассмотрен Р. Р. Догонадзе [13]. Теория дискового электрода, предназначенного для обнаружения нестойких промежуточных продуктов электродных реакций [14], а также теория дискового электрода, предназначенного для изучения коррозионного процесса [15], указывают на новые, еще мало изведанные пути использования дискового электрода в электрохимии.

В формулах указанных авторов, выражающих зависимость плотности тока от вращения, плотность тока обращается в нуль в условиях покоя дискового электрода. Совершенно очевидно, что электролиз не пре-

кращается в случае отсутствия вращения электрода. Поэтому в данной работе сделана попытка найти такое решение, которое не обращало бы в нуль величину плотности тока в отсутствие вращения. Расчет проводим в следующем порядке.

Если электролит распределен в растворе равномерно, то для тока I можно написать следующие выражения:

$$I = I_a - I_к, \quad \frac{I_a}{I_a + I_к} = U_a, \quad \frac{I_к}{I_к + I_a} = U_к = 1 - U_a,$$

где U_a и $U_к$ — числа переноса анионов и катионов. Если же электролит распределяется неравномерно, что обычно имеет место в приэлектродной области, тогда к миграции ионов под действием электрического поля присоединяется диффузия, создаваемая градиентом концентрации электролита dc/dy. Учитывая обе формы переноса ионов, будем иметь:

$$\begin{aligned} I_к &= D_к \frac{\partial c}{\partial y} F z_к z_a + \mu_к c F^2 z_к^2 z_a \frac{dE}{dy}, \\ I_a &= -D_a \frac{\partial c}{\partial y} F z_a z_к + \mu_a c F^2 z_a^2 z_к \frac{dE}{dy}, \end{aligned} \tag{1}$$

где $D_к$ и D_a — коэффициенты диффузии катионов и анионов, $\mu_к$ и μ_a — скорости движения катионов и анионов, а $z_к$ и z_a — заряды катионов и анионов. Знаки перед слагаемыми в этих уравнениях распределены в соответствии с тем, что в зоне перепада концентрации происходит диффузия электролита в целом. Диффузионное движение у катода по направлению совпадает с электрической миграцией катионов и противоположно по направлению с миграцией анионов. Аналогичная, но обратная картина будет иметь место у анода.

Уравнение (1) описывает прохождение тока в объеме раствора. Но через самую границу соприкосновения электрода с раствором электричество будет переноситься только теми ионами, которые участвуют в электродной реакции. Например, при электролизе раствора $AgNO_3$ на катоде электричество переносится только разряжающимися ионами Ag^+. Это означает, что

$$I = I_к, \; I_a = 0 \quad \text{при } y = 0, \tag{2}$$

следовательно,

$$I_{y=0} = D_к \frac{\partial c}{\partial y} F z_к z_a + \mu_к c F^2 z_к^2 z_a \frac{dE}{dy}. \tag{3}$$

При большом объеме раствора концентрацию электролита вдали от электрода можно считать практически неизменной

$$c_{y=\infty} = c_0. \tag{4}$$

Уравнения (3) и (4) можно использовать в качестве граничных условий при решении задачи о расчете плотности тока на вращающемся дисковом катоде.

Уравнение нестационарной конвективной диффузии, записанное в цилиндрических координатах, имеет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 c}{\partial \varphi^2}\right) - w_y \frac{\partial c}{\partial y} - w_r \frac{\partial c}{\partial r} - \frac{w_\varphi}{r}\frac{\partial c}{\partial \varphi}. \tag{5}$$

Подобно В. Г. Левичу, примем, что концентрация разряжающегося вещества не зависит от координат r и φ. Условие стационарности и принятые выше допущения упрощают решение задачи. От уравнения (5) остаются только два члена:

$$D \frac{d^2 c}{dy^2} = w_y \frac{dc}{dy}. \tag{6}$$

Чтобы найти решение обыкновенного уравнения (5), достаточно дважды его проинтегрировать по y. Первое интегрирование дает:

$$\frac{dc}{dy} = L_1 \exp\left(\frac{1}{D}\int_0^y w_y(z)\,dz\right);$$

второе —

$$c = L_1 \int_0^y \exp\left(\frac{1}{D}\int_0^t w_y(z)\;dz\right)dt + L_2, \tag{7}$$

где L_1 и L_2 — константы интегрирования, которые можно определить при помощи граничных условий (3) и (4). Вертикальная составляющая скорости w_y имеет явные значения при больших и малых значениях $y\sqrt{\frac{w}{\nu}}$.

Когда $y\sqrt{\frac{w}{\nu}} \gg 1$, скорость w_y запишется:

$$w_y = \sqrt{w\nu}\left[-0{,}89 + 2{,}1\exp\left(-0{,}89\sqrt{\frac{w}{\nu}}\,y\right)\right]. \tag{8}$$

Напротив, вблизи самой поверхности вращающегося диска, когда $y\sqrt{\frac{w}{\nu}} \ll 1$, значение w_y можно выразить рядом

$$w_y = \sqrt{w\nu}\left[-0{,}51\,\frac{w}{\nu}\,y^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{w}{\nu}\right)^{1/2} y^3 - \ldots\right]. \tag{9}$$

Принимая во внимание (8), (9), а также граничные условия (3) и (4), константы интегрирования можно выразить так:

$$L_1 = \frac{\sqrt{w}}{z_a z_к F}\,\frac{I - \mu_к z_к^2 F^2 c_0 z_a\, dE/dy}{D_к\sqrt{w} - \mu_к z_к F\, 0{,}89\sqrt[3]{6D\nu^{1/2}}\,dE/dy}, \tag{10}$$

$$L_2 = c_0 - \frac{0{,}89\sqrt[3]{6D\nu^{1/2}}}{z_a z_к F}\,\frac{I - \mu_к z_к^2 F^2 c_0\; dE/dy\; z_a}{D_к\sqrt{w} - \mu_к z_к F\, 0{,}89\sqrt[3]{6D\nu^{1/2}}\,dE/dy}. \tag{11}$$

Подставляя значения постоянных L_1 и L_2 в (7), найдем:

$$c(y) = c_0 - \frac{0{,}89\sqrt[3]{6D\nu^{1/2}}\,(I - \mu_к z_к^2 F^2 c_0 z_a\, dE/dy)}{z_a D_к z_к F\sqrt{w} - 0{,}89\sqrt[3]{6D\nu^{1/2}}\mu_к z_к^2 F^2 z_a\, dE/dy} -$$

$$- \frac{\sqrt{w}}{z_a z_к F}\,\frac{I - \mu_к z_к^2 F^2 c_0 z_a\, dE/dy}{D_к\sqrt{w} - 0{,}89\sqrt[3]{6D\nu^{1/2}}\mu_к z_к F d\,E/dy}\int_0^y \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t w_y(z)\,dz\right\}dt. \tag{12}$$

У поверхности электрода, т. е. при $y = 0$, интеграл равен нулю. Поэтому при $y = 0$

$$c_{y=0} = c_0 - 0{,}89\sqrt[3]{6D\nu^{1/2}}\,\frac{I - \mu_к z_к^2 z_a F^2 c_0 dE/dy}{z_a D_к z_к F\sqrt{w} - \mu_к z_к^2 z_a F^2\, dE/dy\, 0{,}89\sqrt[3]{6D\nu^{1/2}}} \tag{13}$$

Уравнение (13) является решением поставленной задачи. При расчете влияния скорости вращения электрода w на плотность тока I встретится

затруднение в том, что в (13) войдет концентрация $c_{y=0}$ у самой поверхности электрода. Возникшее затруднение очень часто можно преодолеть, воспользовавшись тем, что концентрация соответствующих ионов у самой поверхности электрода объективно проявляет себя в величине потенциала электрода. Связь концентрации с потенциалом выражается через уравнение Нернста. Для катодного процесса ее можно представить так:

$$\Delta E = -\frac{RT}{z_к F} \ln \frac{c_0}{c_{y=0}};$$

отсюда

$$c_{y=0} = c_0 \exp\left(-\frac{z_к F \Delta E}{RT}\right). \qquad (14)$$

Если воспользоваться этим выражением для $c_{y=0}$ и ввести его в уравнение (13), величина плотности тока I будет выражаться уже через экспериментально определяемые величины скорости вращения w и потенциал поляризации ΔE:

$$I = c_0\left[1 - \exp\left(-\frac{z_к F \Delta E}{RT}\right)\right]\frac{D_к z_к}{0{,}89\sqrt[3]{6Dv^{1/2}}}\, z_а F \sqrt{w} - \mu_к z_к^2 z_а F^2 \sqrt[3]{6Dv^{1/2}}\, dE/dy + \mu_к z_к^2 F^2 c_0\, dE/dy z_а. \qquad (15)$$

Величину плотности тока в условиях покоя вращающегося дискового электрода можно определить, положив в уравнении (15) $w = 0$. Эта величина имеет вид:

$$I = z_а c_0 \mu_к z_к^2 F^2\, dE/dy \exp\left(-\frac{z_к F \Delta E}{RT}\right). \qquad (16)$$

В уравнения (15), (16) вошло значение градиента потенциала $dE/\partial y$ на самой электродной поверхности, которое в ходе расчета принимали за постоянную, не зависимую от y величину. С целью упрощения расчетов при пользовании уравнением (15) значение dE/dy можно принять как экспериментальную постоянную.

В заключение считаю своим приятным долгом поблагодарить проф. С. В. Горбачева за интерес и внимание к данной работе.

Выводы

Применение граничного условия (1), которое учитывает перенос ионов за счет электрической миграции и ионной диффузии, позволило получить уравнение (15), выражающее зависимость плотности тока на поверхности вращающегося дискового электрода от его угловой скорости вращения. Согласно найденной зависимости, плотность тока не обращается в нуль при отсутствии вращения электрода.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
10.XI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Сонгина, Амперометрическое титрование в анализе минерального сырья. Госгеолтехиздат, М., 1957.
2. A. Eucken, Z. phys. Chem., 50, 72, 1907.
3. Van Name, Amer. J. Sci., 29, 237, 1910.
4. King a. Brawerman, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1744, 1932; King a. Shack, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1212, 1935.
5. Wilderman, Z. phys. Chem., 66, 445, 1909.
6. A. Eucken, Z. Elektrochem., 58, 341, 1932.
7. Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 22, 53, 1948.

8. Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 23, 428, 1949.
9. T. Karman, Z. angew. Math. und Mech, 1, 235, 1921.
10. W. Cochran, Proc. Cambridge. Phil. Soc., 30, 365, 1934.
11. В. Г. Левич, Физ-хим. гидродинамика, Изд-во АН СССР, 1952.
12. Я. Коутецкий, В. Г. Левич, Ж. физ. химии, 32, 1965, 1958.
13. Р. Р. Догонадзе, Ж. физ. химии, 32, 2437, 1958.
14. Ю. Б. Иванов, В. Г. Левич, Ж. физ. химии, 32, 1958.
15. Р. Р. Догонадзе, В. Г. Левич и Ю. А. Чизмаджев, Ж. физ. химии, 33, 1111, 1959.

THEORY OF ELECTROLYSIS ON A ROTATING DISC ELECTRODE

L. P. Kholpanov (Moscow)

Summary

With the aid of the boundary condition accounting for ion transport by migration and by ionic diffusion an equation has been derived, relating the current density at the surface of a rotating disc electrode and its angular velocity. According to this correlation the current density does not assume zero value in the absence of rotation of the electrode.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Н. Я. Бунэ и Я. М. Колотыркин

Введение в агрессивную среду окислителей является очень удобным и эффективным методом пассивации металлов и сплавов, который находит широкое применение в практике. Однако, несмотря на большое число проведенных исследований, вопрос о механизме действия окислителей не является еще окончательно решенным. В частности, до настоящего времени нет полной ясности о зависимости скорости растворения пассивирующихся металлов от концентрации окислителей.

Было высказано предположение [1, 2], что скорость растворения определяется электродным потенциалом и не зависит от того, поддерживается ли данное значение потенциала за счет поляризации металлического образца внешним анодным током или же за счет сопряженно протекающих реакций, таких, как выделение водорода, восстановление молекулярного кислорода или других веществ. Правильность этого предположения была проверена при исследовании растворения стали в присутствии молекулярного кислорода и ионов трехвалентного железа [3,4]. Представлялось также интересным проверить это предположение для большого числа окислителей и для широкой области потенциалов, охватывающей область активного растворения, состояние максимальной запассивированности и область перепассивации исследуемых металлов. Нами было исследовано электрохимическое и коррозионное поведение никеля в растворах серной кислоты, содержащих один из перечисленных окислителей: $Fe_2(SO_4)_3$, $Ce(SO_4)_2$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 и молекулярный кислород.

Прибор для исследования состоял из четырех ячеек, содержащих основной и вспомогательный электроды, а также электрод сравнения и дополнительные электроды для предварительной очистки раствора. Опыты проводились в атмосфере азота, который использовался также для перемешивания раствора. Серная кислота и перекись водорода трижды перегонялись. Из других окислителей, взятых в виде солей марки «х. ч.», дополнительной перекристаллизации подвергался только $K_2Cr_2O_7$. Использовавшиеся в качестве электродов пластинки из спектрально чистого никеля подвергались механической обработке разными номерами наждачной бумаги и мелкой фракцией стеклянного порошка, обезжиривались эфиром и ополаскивались дважды перегнанной водой. После этого электрод помещался в основную ячейку, содержащую 1 N H_2SO_4, и катодно поляризовался в течение нескольких часов. Затем раствор кислоты сливался и из верхней ячейки наливалась новая порция раствора кислоты, предварительно насыщенного азотом и содержащего определенную концентрацию окислителя. Скорость растворения никеля определялась по убыли веса образца и по анализу раствора колориметрическим методом. В зависимости от скорости растворения образца продолжительность опыта варьировалась от 1 до 100 час. Значения потенциалов пересчитывались относительно потенциала нормального водородного электрода.

Результаты опытов приведены на рис. 1, 2 и 3.

Как видно из рисунков, увеличение концентрации окислителей сначала сопровождается возрастанием скорости растворения по линейному закону *, причем данные для всех исследованных окислителей довольно

* $\operatorname{tg} \frac{\ln v}{\ln c} = 1$.

хорошо укладываются на одну и ту же прямую. Этот результат находится в хорошем соответствии с данными других авторов, в том числе [5] и [6], исследовавших растворимость железа и мягкой стали в кислых растворах в присутствии Fe^{+3}, Ce^{+4}, $Cr_2O_7^{2-}$, Cu^{+2} и ряда органических окислителей. В этой области концентраций наблюдается также линейное соотношение

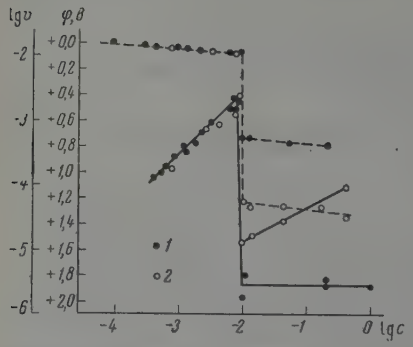


Рис. 1. Зависимость скорости растворения никелевого электрода (v *(г/час·см²)* — сплошные линии) и потенциала (пунктирные линии) в 1*N* H_2SO_4 от концентрации c *(г-экв/л)*: *1* — $Fe_2(SO_4)_3$; *2* — $KMnO_4$

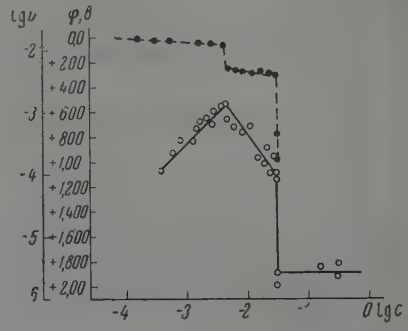


Рис. 2. Зависимость скорости растворения никелевого электрода (v*(г/час·см²)*— сплошная линия) и потенциала (пунктирная линия) от концентрации с $K_2Cr_2O_7$ *(г-экв/л)* в 1 *N* H_2SO_4

между логарифмом концентрации окислителей и электродным потенциалом никеля, причем увеличение концентрации в 10 раз приводит к смещению потенциала в сторону положительных значений примерно на 40 *мв*.

Указанные линейные соотношения сохраняются только до достижения некоторой критической концентрации $c_к$, равной ~0,01 *г-экв/л* и, следовательно, до некоторого критического потенциала $\varphi_к$ и критической скорости растворения $v_к$, близких соответственно * + 0,120 *в* и $6 \cdot 10^{-3}$ *г/см². час*. Дальнейшее увеличение концентрации ($c > c_к$) сопровождается, как правило, уменьшением скорости растворения при одновременном, более значительном смещении электродного потенциала в сторону положительных значений. Как видно из рисунков, в этом случае ход соответствующих кривых существенно зависит от природы окислителя. Так, например, незначительное увеличение концентрации $Fe_2(SO_4)_3$ свыше критической приводит к резкому уменьшению скорости растворения (до ~$1-3 \cdot 10^{-6}$ *г/см²·час*) и смещению потенциала до значений, близких +0,70 *в*. Дальнейшее повышение концентрации этого окислителя вплоть до 1 *г-экв/л* сопровождается за-

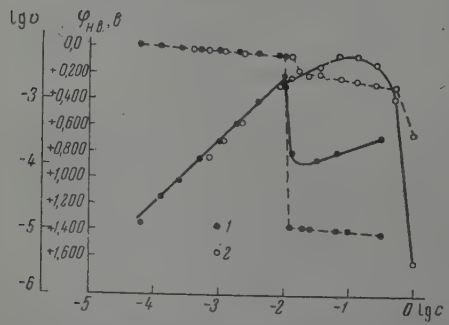


Рис. 3. Зависимость скорости растворения никелевого электрода (v *(г/час·см²)* — сплошные линии) и потенциала (пунктирные линии) в 1 *N* H_2SO_4 от концентрации c *(г-экв/л)*: *1* — $Ce(SO_4)_2$; *2* — H_2O_2

* В растворе хромата величины $c_к$, $\varphi_к$ и $v_к$ имели несколько меньшие значения, чем в растворах других окислителей.

тем только незначительным повышением потенциала и не приводит к заметному изменению скорости растворения.

Еще более значительный сдвиг потенциала в сторону положительных значений наблюдается в растворах перманганата и $Ce(SO_4)_2$. При этом происходило заметное, хотя и менее значительное, чем в растворах $Fe_2(SO_4)_3$, уменьшение скорости растворения. Дальнейшее повышение концентрации этих окислителей приводит затем к сравнительно небольшому и плавному повышению потенциала и скорости растворения никеля.

Несколько иное поведение наблюдается в растворах хроматов и перекиси водорода; резкое повышение потенциала (до 1,000 и 0,700 *в* соответственно) и уменьшение скорости растворения (примерно до $1-3\cdot10^{-6}$ *г/см²·час*) наблюдается в этих случаях при концентрациях, заметно превосходящих критическую и равных соответственно $3\cdot10^{-2}$ *г-экв/л* и 1 *г-экв/л*. В промежуточной области концентраций этих окислителей потенциал никеля линейно меняется с логарифмом концентрации, однако соответствующая прямая заметно смещена в сторону положительных значений потенциалов по сравнению с первым линейным участком.

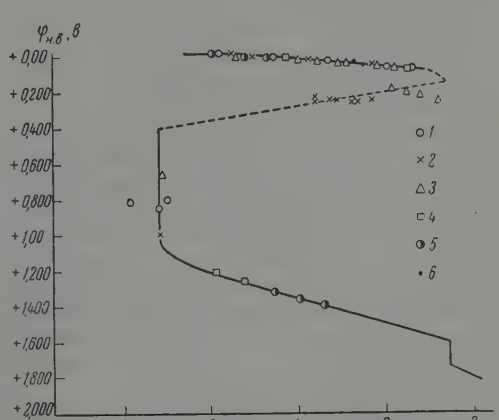


Рис. 4. Зависимость между потенциалом и стационарной скоростью растворения ($a/см^2$) при анодной поляризации никелевого электрода в 1 *N* H_2SO_4 (кривая) и без поляризации в 1 *N* H_2SO_4 при различных концентрациях: *1* — $Fe_2(SO_4)_3$; *2* — $K_2Cr_2O_7$; *3* — H_2O_2; *4* — $KMnO_4$; *5* — $Ce(SO_4)_2$; *6* — кислород

Пассивирующее действие окислителей связывается часто со специфической адсорбцией соответствующих ионов на поверхности металла, т. е. с непосредственным участием их в образовании пассивирующего слоя. В последние годы были сделаны попытки прямого подтверждения этого предположения при помощи метода меченых атомов, которые, однако, не привели к однозначным результатам [7—11].

Если, однако, исходить из того, что молекулы или ионы окислителя действительно принимают непосредственное участие в образовании пассивирующего слоя, то естественно ожидать специфического влияния природы окислителей на коррозионные и электрохимические характеристики металла в области пассивации. Для проверки этого предположения интересно сопоставить данные, характеризующие зависимость скорости растворения никеля от потенциала в растворах различных окислителей. Результаты такого сопоставления приведены на рис. 4.

Из рисунка видно, что данные, относящиеся к различным окислителям, в том числе и к кислороду, довольно хорошо укладываются на одну и ту же кривую, совпадающую с потенциостатической кривой для раствора чистой H_2SO_4. Такое совпадение наблюдается не только при потенциалах, соответствующих активному состоянию поверхности никеля (область линейной зависимости между скоростью растворения и концентрацией окислителя), но и при более положительных потенциалах, соответствующих

области пассивации и перепассивации. Существенно также отметить, что приведенные выше значения $\varphi_к$ и $v_к$ практически совпадают с соответствующими величинами (критические значения потенциала и тока пассивации), полученными при анодной пассивации никеля в 1,0N растворе H_2SO_4, не содержавшем окислителя.

Эти результаты еще раз подтверждают правильность высказанного ранее предположения об отсутствии принципиального различия между анодной пассивацией металла и химической пассивацией его в растворах окислителей [1, 2, 3, 12, 13]. В обоих случаях для перехода металла в пассивное состояние требуется достижение определенного значения электродного потенциала, положительнее которого скорость растворения металла и, следовательно, степень запассивированности его поверхности определяется только величиной потенциала и не зависит от того, поддерживается ли данное значение потенциала за счет поляризации металла внешним током или за счет введения в раствор окислителя.

Можно, следовательно, сделать вывод, что молекулы и ионы большинства исследованных нами окислителей не принимают непосредственного участия в образовании пассивирующего слоя. Роль этих окислителей сводится, по-видимому, к тому, что они восстанавливаются на поверхности металла и тем самым смещают электродный потенциал в сторону положительных значений. Как было указано ранее, пассивация металла в указанных условиях происходит, по-видимому, в результате адсорбционно-химического взаимодействия его поверхностных атомов с кислородом воды, причем характер этого взаимодействия и прочность образующейся связи, а в результате — степень запассивированности, зависят от величины электродного потенциала *.

В последнее время аналогичные взгляды на механизм пассивации металлов были высказаны также в работах других исследователей. Так, например, в одной из своих последних работ Улиг [14] также пришел к заключению, что как при анодной пассивации, так и при пассивации окислителями анионного типа образующиеся пассивирующие пленки имеют одинаковый состав и структуру и состоят из хемисорбированного кислорода.

Подтверждением предположения об отсутствии принципиального различия между анодной и химической пассивацией может служить наблюдаемое сходство кривых, характеризующих кинетику изменения электродного потенциала никеля во времени при поляризации его анодным током, превосходящим ток пассивации в растворе чистой серной кислоты с аналогичными кривыми, полученными без тока в растворах окислителей. Как видно из рис. 5, эти кривые ** имеют не только одинаковую форму, но и одинаковое число задержек, лежащих в одних и тех же интервалах потенциалов, равных 0,120—0,160 *в* (первая задержка) и 0,260—0,320 в (вторая задержка).

Следует также отметить, что внешний вид электродов совершенно не зависел от того, проводился ли опыт в присутствии окислителя или при анодной поляризации в растворе чистой кислоты. Однако в обоих случаях состояние поверхности очень сильно зависело от величины электродного потенциала. Так, при потенциалах, соответствующих активному состоянию, поверхность никеля покрывалась темно-серым рыхлым осадком.

---

* Возможно, что такой механизм пассивации наблюдается не во всех окислителях. В том случае, когда адсорбируемость ионов окислителя на поверхности металла превосходит или, по крайней мере, сравнима с адсорбируемостью кислорода воды, можно ожидать специфического влияния природы окислителя на электрохимические и коррозионные характеристики металла в области пассивации. Это, в частности, можно отнести к растворам хромата, в которых растворимость никеля в области пассивации в длительных опытах была меньше скорости растворения, найденной потенциостатическим методом в чистом растворе 1,0 N H_2SO_4.

** Аналогичные кривые были получены и в растворах других окислителей.

В переходной области на поверхности имелись отдельные участки, резко отличавшиеся по своему виду от основной, однородно матовой поверхности. При потенциалах 0,260—0,320 *в* эти участки превращались в отдельные немногочисленные питтинги. В области максимальной запассивированности никеля поверхность образцов оставалась гладкой и блестящей. В области перепассивации электрод оставался светлым, но был равномерно изъязвлен.

Из сказанного выше следует, что наблюдаемая на опыте зависимость скорости растворения никеля от концентрации и природы окислителя полностью обусловливается наличием соответствующей зависимости для электродного потенциала. Как видно из приведенных данных, при концентрациях окислителей ниже критической величины электродного потенциала, а вследствие этого и скорость растворения не зависят от природы окислителя. Последнее несомненно связано с тем, что в этой области концентрации скорость восстановления исследованных окислителей полностью лимитируется диффузией их к металлической поверхности. В области концентрации, превышающей критическую, как было отмечено выше, величина электродного потенциала никеля, а вследствие этого и скорость растворения этого металла очень сильно зависят от природы окислителя. Так, в растворах, содержащих Fe^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$ и H_2O_2, потенциал принимает значения, соответствующие области максимальной запассивированности никеля, а в растворах, содержащих MnO_4^- и Ce^{4+},— значения, отвечающие области перепассивации.

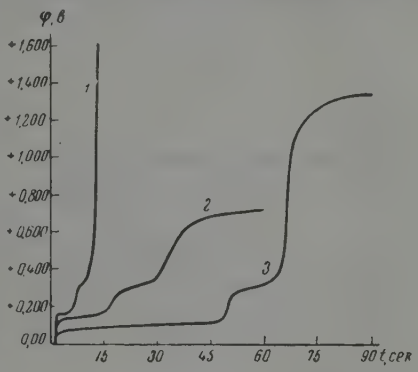


Рис. 5. Изменение потенциала с течением времени при анодной поляризации никелевого электрода током $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ *а/см*^{2} в 1 *N* H_2SO_4 (*1*) и без поляризации в 1 *N* $H_2SO_4 + 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ *N* $Fe_2(SO_4)_3$ (*2*) и 1 *N* $H_2SO_4 + 1{,}8 \cdot 10^{-2}$ *N* $Ce(SO_4)_2$ (*3*)

Наличие такой зависимости связано с тем, что при концентрациях, превышающих критическую, скорость восстановления окислителя лимитируется не диффузией соответствующих молекул к поверхности металла, а истинной кинетикой этой реакции. Действительно, наступающее в этом случае резкое замедление анодного растворения металла, вследствие пассивации его поверхности, приводит к тому, что скорость этой реакции уже не может компенсировать предельную скорость восстановления окислителя. Это вызывает смещение электродного потенциала никеля в положительную сторону, что неизбежно приводит к достижению такого значения, положительнее которого скорость восстановления окислителя лимитируется собственной кинетикой, следовательно, когда величина этой скорости меняется с потенциалом по обычным законам электрохимической кинетики.

Естественно, смещение потенциала будет продолжаться до тех пор, пока скорость восстановления окислителя i_1 не сделается равной либо скорости обратной реакции i_2, либо скорости растворения запассивированного металла i_3. В первом случае, при $i_1 = i_2$ электродный потенциал никеля будет совпадать с обратимым окислительно-восстановительным потенциалом системы φ_0, а во втором ($i_1 = i_3$) — примет несколько более отрицательное значение.

Таким образом, при оценке коррозионного поведения металлов в растворе окислителей при потенциалах положительнее потенциала пасси-

вации необходимо учитывать величину соответствующего обратимого окислительно-восстановительного потенциала системы, величину тока обмена i_0 при этом потенциале, возникающего за счет окислительно-восстановительных переходов компонент раствора, и, наконец, характер зависимости скорости восстановления окислителя от потенциала, выражаемый наклоном соответствующей кривой * $i_1 - \varphi$.

Эти выводы делаются более наглядными из рассмотрения рис. 6. Действительно, как видно из приведенных данных, в системах $Fe^{3+}|Fe^{2+}$ и $Ce^{4+}|Ce^{3+}$ наблюдаемые токи обмена близки. Несмотря на это, однако, электродный потенциал никеля в первой системе практически совпадает с потенциалом платины в тех же растворах φ_{Pt}, в то время как во второй системе имеет заметно более отрицательное значение (см. таблицу).

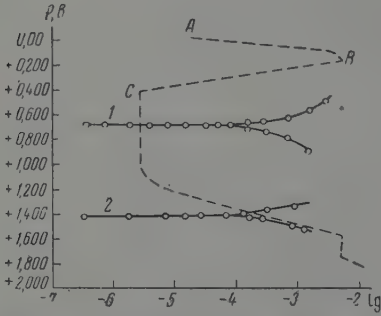


Рис. 6. Потенциостатическая кривая, снятая на никелевом электроде в 1 N H_2SO_4 (пунктирная линия), и поляризационные кривые, снятые на платиновом электроде в 1 N $H_2SO_4 + 0{,}1$ N $Fe_2(SO_4)_3 + 0{,}1$ N $FeSO_4$ (1); в 1N $H_2SO_4 + 0{,}1$ N $Ce(SO_4)_2 + 0{,}1$ N $Ce_2(SO_4)_3$ (2)

Подобное различие связано с тем, что равновесный окислительно-восстановительный потенциал первой системы лежит в интервале значений, соответствующем минимальной скорости растворения никеля, которая заметно уступает приведенному выше значению i_0; в то же время величина φ_0 для системы Ce^{4+}/Ce^{3+} лежит в интервале значений, соответствующем области перепассивации, где скорость растворения никеля соизмерима с величиной i_0 для этой системы.

Большие величины ($\varphi_{Pt} - \varphi_{Ni}$) в растворах хроматов, перманганатов и H_2O_2 свидетельствуют о незначительных токах обмена соответствующих окислительно-восстановительных переходов.

Концентрация окислителя в 1 N H_2SO_4	φ^*_{Pt}, в	φ^*_{Ni}, в	$(\varphi_{Pt} - \varphi_{Ni})$, в	v_{Ni}, а/см²	i_0 из поляриз. кривых на Pt, а/см²
0,1 N $Ce(SO_4)_2 + 0{,}1$ N $Ce_2(SO_4)_3$	1,42	1,38	0,040	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$3{,}9 \cdot 10^{-2} N$ $KMnO_4$	1,49	1,23	0,260	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$
0,15 N $K_2Cr_2O_7$	1,20	+0,800	0,400	$1 \cdot 10^{-6}$	—
0,1N $Fe_2(SO_4)_3 + 0{,}1$ N $FeSO_4$	0,683	0,681	0,002	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
1,5N H_2O_2	0,800	0,600	0,200	$1 \cdot 10^{-6}$	—

* Величины потенциалов, установившиеся через 1 час после начала опыта.

Характерная особенность хроматов и H_2O_2 заключается также в том, что поляризационные кривые, выражающие зависимость скорости их восстановления от потенциала, имеют ненормально большие наклоны. Благодаря такой особенности в этом случае никель может принимать устойчивые потенциалы, соответствующие переходной области (участок BC пунктирной кривой на рис. 4), где растворение протекает с образованием питтингов.

* Аналогичные взгляды на коррозионное поведение металлов в присутствии окислителей были также высказаны недавно в работе Штерна [15].

На основании полученных данных и развитых представлений можно сделать некоторые выводы относительно эффективности ингибирующего действия окислителей различной природы. Наиболее эффективными могут быть те окислители, в присутствии которых электродный потенциал защищаемого металла принимает значения, лежащие в области максимальной запассивированности металлической поверхности, где растворение металла осуществляется с наименьшей скоростью. Такие окислители выгодно отличаются по продолжительности их ингибирующего действия. Необходимо, конечно, иметь в виду, что различным металлам соответствуют различные интервалы потенциалов, отвечающие устойчивости пассивного состояния. По этой причине эффективность ингибирующего действия окислителя также может меняться с изменением природы металла или сплава.

Выводы

1. Исследована зависимость скорости растворения и величины электродного потенциала никеля от концентрации различных окислителей (Fe^{3+}, Ce^{4+}, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, H_2O_2) в 1,0 N растворе H_2SO_4.

2. Установлено наличие некоторой критической концентрации окислителя, до достижения которой никель остается активным и скорость его растворения линейно возрастает с повышением содержания окислителя в растворе. Превышение критической концентрации приводит к пассивации поверхности никеля, что проявляется в значительном уменьшении скорости его растворения.

3. Показано, что наблюдаемая на опыте зависимость скорости растворения никеля от концентрации и природы окислителя полностью обусловлена наличием соответствующей зависимости для электродного потенциала. При каждом заданном значении электродного потенциала скорость растворения остается постоянной величиной независимо от того, поддерживается ли данное значение потенциала за счет введения в раствор окислителя или за счет поляризации металла внешним током.

4. Сделан вывод, что исследованные окислители не принимают непосредственного участия в образовании пассивирующего слоя и что пассивация никеля наступает в результате адсорбционно-химического взаимодействия поверхностных атомов металла с кислородом воды. Роль окислителей сводится к деполяризации электрода и изменению величины электродного потенциала.

5. Показано, что эффективность ингибирующего действия окислителя различной природы зависит от их электрохимических характеристик, и, в частности, от величины соответствующего окислительно-восстановительного потенциала и тока обмена, а также от характера зависимости скорости восстановления окислительной компоненты от электродного потенциала исследуемого металла.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
12.XI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Колотыркин, В. М. Княжева, Ж. физ. химии, **30**, 1990, 1956.
2. Я. М. Колотыркин, Z. Electrochem., **62**, 664, 1958.
3. Н. Я. Бунэ, Я. М. Колотыркин, Докл. АН СССР, **111**, 1050, 1956.
4. Г. М. Флорианович, Я. М. Колотыркин, Н. К. Смирнова, Докл. АН СССР, **120**, 845, 1958.
5. A. C. Makrides, N. M. Komodromos, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., **102**, 363, 1955.
6. H. C. Gates, J. Electrochem. Soc., **103**, 286, 1956; Corrosion, **12**, 32, 1956.
7. J. E. A. Mague, M. J. Pryor, J. Chem. Soc., 1831, 1949.
8. K. A. Powers, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., **100**, 314, 1953.
9. G. H. Cortledge, J. Phys. Chem., **60**, 28, 1571, 1956.

10. R. F. Sympson, G. H. Cortledge, J. Phys. Chem., 60, 1037, 1956.
11. K. J. Pryor, M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 98, 263, 1951.
12. Я. М. Колотыркин, Пробл. физ. химии, № 1, 81—93, Госхимиздат, 1958.
13. Я. М. Колотыркин, Г. М. Флорианович, Химическая наука и промышленность, 3, 483, 1958.
14. H. H. Uhlig, Peter F. King, J. Electrochem. Soc., 106, 1, 1954.
15. M. Stern, J. Electrochem. Soc., 105, 638, 1958.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF NICKEL IN SULFURIC ACID IN THE PRESENCE OF VARIOUS OXIDANTS

N. Ya. Bune and *Ya. M. Kolotyrkin* *(Moscow)*

Summary

A study has been made of the dependence of dissolution velocity and of the electrodic potential of nickel on the concentration of various oxidants (Fe^{+3}, Ce^{+4}, MnO_4^-, $Cr_2O_7^=$, H_2O_2) in 1.0 N H_2SO_4. A critical oxidant concentration has been found to exist, below which nickel remains active and its dissolution velocity increases linearly with increase in the oxidant content of the solution. When the critical concentration is surpassed the nickel surface becomes passive, as manifested in a considerable drop in the dissolution rate of nickel. The experimentally observed relation between the dissolution rate of nickel and the concentration and nature of the oxidant has been shown to be due to the existence of a corresponding relation for the electrode potential. The dissolution rate has a given value for each given value of the electrode potential, no matter whether the latter results from addition of oxidant to the solution or from polarization of the metal by external current. It has been concluded that the oxidants investigated do not participate directly in the formation of the passivating layer and that passivation of the nickel is the result of chemisorptional interaction between surface atoms of the metal and the oxygen of water. The part played by the oxidant is its depolarizing effect on the electrode and its effect on the electrode potential. It has been shown that the efficiency of the inhibiting action of varying species of oxidants depends upon their electrochemical characteristics, in particular, upon the magnitude of the corresponding redox potential and exchange current as well as upon the nature of the relation between the rate of reduction of the oxidizing component and the electrode potential of the metal.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

К МЕТОДАМ ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РАДИКАЛОВ

П. Г. Маслов

Знание реакционной способности радикалов имеет большое научное и практическое значение [1—3]. Исследованию этой проблемы посвящены многочисленные исследования [1—5]. Опытное изучение поведения радикалов сопряжено с весьма большими препятствиями, а нередко невозможно [1—5]. В связи с этим самостоятельный интерес представляют различные теоретические методы изучения свойств радикалов и их реакционной способности [1—8].

В настоящей статье предлагается метод теоретического исследования некоторых вопросов химической кинетики и реакционной способности, основанной на новом статистическом методе [9—14], в согласии с которым теплосодержание, энергия диссоциации и ионизации и некоторые другие свойства всех i—тых членов избранного семейства соединений можно вычислить по значениям тех же свойств, для некоторых j-тых представителей по формулам типа:

$$B_i = \frac{1}{s}\sum_j \delta_j B_j, \qquad (1)$$

здесь B — величина интересующего свойства; s — максимальная валентность координирующей группы A, одинаковой для всех членов избранного семейства (в галоидозамещенных метана A = C, $s = 4$; в производных бензола A = C_6, $s = 6$ и т. д.); δ_j — численный коэффициент при B_j [9—10].

С другой стороны, теплота реакции q равна разности энергии образования D' новой связи в продуктах реакции и энергии разрыва связи D в исходном веществе, или разности энергии активации эндотермической ε и обратной экзотермической ε_0 реакций, т. е.

$$q = D' - D = \varepsilon - \varepsilon_0. \qquad (2)$$

Однако энергии разрыва (диссоциации) D определяются из соотношения (1); поэтому с учетом равенства (2) указанное соотношение (1) будет верным и для нахождения теплот реакций q, а именно:

$$q_i = \frac{1}{s}\sum_j \delta_j q_j . \qquad (3)$$

Далее, из равенств (3) и (2) вытекает, что то же выражение (1) пригодно к вычислению энергий активации, как следует из соотношения [1—3],

$$\ln (Z/k) = \varepsilon/RT \qquad (4)$$

для оценки эффективностей столкновений Z/k, т. е.

$$\ln (Z/k)_i = \frac{1}{s}\sum_j \delta_j \ln (Z/k)_j . \qquad (5)$$

Наконец, теплоты образования радикалов также находятся по формуле (1), так как они выражаются через соответствующие характеристики молекулярных соединений и энергии разрыва связей, подчиняющихся этой закономерности [9—11].

Таким образом, можно считать доказанным, что формула (1) и метод [9—11] вполне пригодны для оценки термодинамических свойств радикалов, энергий разрыва связей, энергий активации, тепловых эффектов и констант скоростей реакций.

Иллюстрируем сказанное примерами. Пусть надо найти энергии разрыва связей C — Cl в молекулах $CHCl_3$, CH_2Cl_2, C_2H_5Cl, *изо*-C_3H_7Cl по соответствующим значениям 83,5; 67,9; 75 *ккал/моль* для молекул: CH_3Cl, CCl_4 и $C(CH_3)_3Cl$. В этом случае в формуле (1) не надо учитывать валентностей, отвечающих разрываемой связи.

Применительно к нашему случаю соотношение (1) записывается проще, а именно:

$$D_{CCl_iH_j(CH_3)_k} = \frac{1}{3}\left[iD_{CCl_3-Cl} + jD_{CH_3-Cl} + kD_{C(CH_3)_3-Cl}\right]_{(i+j+k=3)}. \qquad (1')$$

Таким образом, по формуле (1′) для интересующих нас соединений нетрудно вычислить величины 73,1 вместо 73,5 [1, 7], 78,3 вместо 78,5 [1,7] и 80,7 вместо 80 *ккал/моль* [1, 7] соответственно.

Рассмотрим еще пример. Положим, что надо найти энергии активации и тепловые эффекты реакций замещения

$$Na + RCl \rightarrow NaCl + R \qquad (6)$$

при $R = CH_2Cl$, $CHCl_2$, если соответствующие величины известны для $R = CH_3$ и CCl_3, а именно: $\varepsilon_0 = 10{,}2$ и $q = 14{,}5$; $\varepsilon_0 = 5{,}0$ и $q = 29{,}6$ *ккал/моль*.

Расчет производим по формуле (1), так как искомые величины полностью определяются строением радикалов R: во всех реакциях члены Na и NaCl являются общими, а в молекулах галоидозамещенных метана разрываемая связь одна и та же: C — Cl. Отсюда энергия активации реакции, содержащей радикал CH_2Cl, определяется так:

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{3}[2\cdot 10{,}2 + 5{,}0] = 8{,}5 \text{ } ккал/моль,$$

в то время как опыт дает 8,2 [1,2]; для той же реакции аналогичным путем для теплового эффекта q находим 19,5 *ккал/моль*, что точно совпадает с опытом [1].

Далее, подобным же способом для теплового эффекта и энергии активации реакции, содержащей радикал $CHCl_2$, вычисляем 24,6 вместо 24,5 и 6,7 вместо 6,2 соответственно.

В табл. 2—6 дано сравнение энергий разрыва связей, энергий активации ε_0 и тепловых эффектов q ряда реакций, эффективностей столкновений $\log \frac{Z}{k}$ и относительных активностей L_{CH_3}, вычисленных предлагаемым методом, с данными опыта [1—3] и результатами расчета других авторов [1]. В табл. 1—7 исходные данные отмечены звездочкой. Исходные величины для расчета энергий разрыва связей собраны в табл. 1; часть их, полученная автором, отмечена двумя звездочками.

Из табл. 1—7 ясно, что результаты автора находятся в удовлетворительном согласии с данными из других источников [1—8]. Кроме того, по данным табл. 1 предложенным методом можно легко вычислить энергии разрыва связей примерно еще для 260 соединений.

Таблица 1

Данные по энергиям разрыва или диссоциации связей [1—8], принятые за исходные, истинные при расчете методом автора, в *ккал/моль*

Соединение и место разрыва связи R — X	D_{R-X} данные автора	D_{R-X} опыт [1—3]	Соединение и место разрыва связи R — X	D_{R-X} данные автора	D_{R-X} опыт [1—3]
CH_3—Br	—	67,5	CH_3— F	~100**	—
CF_3— Br	—	64,0	$C(CH_3)_3$— F	~ 89**	—
CCl_3— Br	~52**	49,0(?)	CJ_3— H	~ 72**	—
CBr_3— Br	—	49,0	CBr_3— H	—	80,2 B
CJ_3— Br	~46	—	CCl_3—H	—	88,9±3
$C(CH_3)_3$ — Br	—	60,6	CF_3— H	—	102±3
CJ_3— J	~30**	—	CH_3— H	101,4	101,4
CBr_3— J	~35**	—	$C(CH_3)_3$— H	91**	85 (?)
CCl_3— J	~37**	—	CH_3—OH	—	86,5
CF_3— J	—	57±4	$C(CH_3)_3$ – OH	—	85
CH_3— J	—	54	CH_3— NH_2	—	79
$C(CH_3)_3$— J	—	45,1	$C(CH_3)_3$— NH_2	—	76
CJ_3— Cl	~60**	—	CH_3—CH_3	—	83
CBr_3— Cl	~63**	—	$C(CH_3)_3$— CH_3	77	74 (?)
CCl_3— Cl	—	67,9	CH_3— C_2H_5	—	82
CF_3— Cl	—	83±3	$C(CH_3)_3$—C_2H_5	—	73 (?)
CH_3— Cl	82	83,5 B*	CH_3— *н*-C_3H_7	—	79
$C(CH_3)_3$— Cl	75	75 (?)	$C(CH_3)_3$ *н*-C_3H_7	—	70 (?)
CJ_3— F	~74**	—	CH_3— SH	—	74,2
CBr_3— F	~85**	—	$C(CH_3)_3$— SH	—	69,4
CCl_3— F	—	102±7	CH_3— SCH_3	—	73,2
CF_3— F	—	118	$C(CH_3)_3$— SCH_3	—	65,2
CH_3— SC_2H_5	—	70,6	$C(CH_3)_3$— SC_2H_5	—	62,2
HS — SH	—	80,4	CH_3— CH_3	—	73,2
C_2H_5S — SC_2H_5	—	70,0	F_3C — CF_3	—	97
$(C_6H_5)_3C$ — $C(C_6H_5)_3$	—	11,0	C_6H_5— C_6H_5	—	94,5 B

Таблица 2

Сравнение энергий разрыва некоторых связей в *ккал/моль*, найденных рассматриваемым методом, с данными опыта [1—3; 7]

Соединение и разрываемая связь R — X	D_{R-X} данные автора	D_{R-X} данные опыта [1—3]	Соединение и разрываемая связь R — X	D_{R-X} данные автора	D_{R-X} данные опыта [1—3]
изо-C_3H_7 — J	47,4	46,5	$CBrCl_2$ — Br	51,3	52
CBr_2H — Br	55,2	55,5	C_2H_5 — SH	72,6	73,2
CCl_2H — Br	57,2	53,5	*изо*-C_3H_7 — SH	71	70,6
CH_2Br — Br	61,3	62,5	C_2H_5 — SCH_3	70,5	71,8
CH_2Cl — Br	62	61,0	*изо*-C_3H_7 — H	95	95
изо-C_3H_7 — Br	62,9	62,5	*изо*-C_3H_7 — SCH_3	67,9	67,0
C_2H_5 — Br	65,2	65	C_2H_5 — SC_2H_5	68	69,3
CCl_2H — Cl	73,1	73,5	*изо*-C_3H_7 — SC_2H_5	65,0	65,0
CH_2Cl — Cl	78,3	78,5B*	*изо*-C_3H_7 — OH	85,5	84,5
C_2H_5 — Cl	80,7	80	CH_3S — SC_2H_5	71,6	71,5
изо-C_3H_7 — Cl	77,8	75	$CH_2(CH_3)$ — CH_3	81	82
CH_2Cl — H	97,2	97,4B	$C(CH_3)_2H$ — CH_3	79	74,5(?)
CCl_2H — H	93,1	93,2B	$(CH_3)H_2C$ — C_2H_5	79	82
CH_2Br — H	94,3	95,2B	$(CH_3)_2HC$ — C_2H_5	76	75
CBr_2H — H	87,3	87,7B	C_2H_5 — *i*-C_3H_7	76	79
C_2H_5 — H	98	98	*изо*-C_3H_7 — *i*-C_3H_7	73	72
изо-C_3H_7 — H	94,5	89 (?)	$(CH_3)H_2C$ — NH_2	78	78
$(CH_3)H_2C$ — J	51	51—52	$(CH_3)_2HC$ — NH_2	77	77
$(CH_3)_2HC$ — J	48,1	46	CH_3 — Br	67,5	67,5
CH_3 — J	53	54	C_2H_5 — Br	66,5	65
C_2H_5 — J	52	51—52	CH_3 — H	101,4	101,4
изо-C_3H_7 — J	51	50	C_2H_5 — H	98	98

* В означает, что это — данные Воеводского [7,1].

Таблица 3

Сравнение энергий активации ε_0 и тепловых эффектов q в *ккал/моль* ряда реакций, найденных рассматриваемым методом, с данными опыта [1—3]

Типы реакций $R_0 + R_iB \rightarrow R_0B + R_i$	q		ε	
	наш расчет	данные опыта	наш расчет	данные опыта
$Na + CH_3Cl \rightarrow NaCl + CH_3^*$	—	14,5	—	10,2
$Na + CCl_4 \rightarrow NaCl + CCl_3^*$	—	29,6	—	5,0
$Na + C(CH_3)_3Cl \rightarrow NaCl + C(CH_3)_3^*$	—	22,5	—	8,0
$Na + CH_2Cl_2 \rightarrow NaCl + CH_2Cl$	19,5	19,5	8,5	8,2
$Na + CHCl_3 \rightarrow NaCl + CHCl_2$	24,6	24,5	6,7	6,2
$Na + C_2H_5Cl \rightarrow NaCl + C_2H_5$	17,2	17	9,5	9,7
$Na + изо\text{-}C_3H_7Cl \rightarrow NaCl + изо\text{-}C_3H_7$	19,8	20[1]	8,7	9[1]
$Na + изо\text{-}C_3H_6Cl_2 \rightarrow NaCl + изо\text{-}C_3H_6Cl$	24,9	—	7,0	—
$Na + изо\text{-}C(CH_3)Cl_3 \rightarrow NaCl + C(CH_3)Cl_2$	27,2	—	6,0	—
$Na + CH(CH_3)Cl_2 \rightarrow NaCl + (CH_3)CHCl$	22,2	—	7,7	—
$CF_3 + CH_4 \rightarrow CF_3H + CH_3^*$	—	2	—	9,9(ср)
$CF_3 + C(CH_3)_3H \rightarrow CF_3H + C(CH_3)_3^*$	—	8	—	4,7
$CF_3 + C_2H_6 \rightarrow CF_3H + C_2H_5$	7,3	5	8,2	7,5
$CF_3 + C_3H_8 \rightarrow CF_3H + изо\text{-}C_3H_7$	22,7	14	6,4	6,5
$H + CCl_4 \rightarrow HCl + CCl_3^*$	—	33,5	—	3,5
$H + CH_3Cl \rightarrow HCl + CH_3^*$	—	18,5[2]	—	8
$H + CH_2Cl_2 \rightarrow HCl + CH_2Cl$	23,5	24	6,5	6
$H + CHCl_3 \rightarrow HCl + CHCl_2$	28,5	28	5	4,5

Примечания. [1] Эти данные относятся к $н\text{-}C_3H_7$. [2] В [3,1] приведено значение 22, что, как показал наш метод, не согласуется с другими данными в [3].

Таблица 4

Сравнение логарифмов эффективностей столкновений ($\log Z/k$), вычисленных рассматриваемым методом, с данными из [2]

Тип реакции $Na + RCl \rightarrow NaCl + R$	$\log (Z/k)$	
	наш расчет	данные из [2]
$Na + CH_3Cl \rightarrow NaCl + CH_3^*$	—	4
$Na + CCl_4 \rightarrow NaCl + CCl_3^*$	—	1,398
$Na + C(CH_3)_3Cl \rightarrow NaCl + C(CH_3)_3^*$	—	3,176
$Na + CH_2Cl_2 \rightarrow NaCl + CH_2Cl$	3,133	2,954
$Na + CHCl_3 \rightarrow NaCl + CHCl_2$	2,265	2,000
$Na + CH_2(CH_3)Cl \rightarrow NaCl + CH_2(CH_3)$	3,725	3,845
$Na + CH(CH_3)_2Cl \rightarrow NaCl + CH(CH_3)_2$	3,451	3,518

Таблица 5

Теплоты образования некоторых радикалов при 25° в *ккал/моль*

Радикал	ΔH_f°	Радикал	ΔH_f°	Радикал	ΔH_f°	Радикал	ΔH_f°
CJ_3^*	76,4±3	CJBrH	47,8	CCl_2F	—29,0	$C(CH_3)J_2$	52,4
CBr_3^*	35,5±1	CJClF	—8	$C(CH_3)Br_2$	25,2	$CJBr_2$	49,1
CCl_3^*	13,2±1	CJClH	40,4	$C(CH_3)F_2$	—77,5	CJF_2	—50,2
CF_3^*	—113,5±2	CJ_2Cl	55,3	$CBrCl_2$	20,6	$C(CH_3)JBr$	35,5
CH_3^*	31,5	CHFBr	—15,5	$CBrH_2$	32,8	$C(CH_3)JF$	—10,9
$C(CH_3)_3^*$	4,5	$C(CH_3)_2Br$	14,8	$CClH_2$	25,4	$C(CH_3)BrCl$	17,7
CBr_2F	— 14,2	$C(CH_3)_2F$	—34,8	CJBrCl	41,7	$C(CH_3)BrH$	23,8

Таблица 6

Сравнение активностей радикалов (относительно CH_3), найденных нашим методом с их значениями, полученными методом Н. Н. Семенова [1]

Радикал	$L_{(CH_3)}$, ккал		Радикал	$L_{(CH_3)}$, ккал		Радикал	$L_{(CH_3)}$, ккал	
	расчет методом автора	расчет методом Семенова		расчет методом автора	расчет методом Семенова		расчет методом автора	расчет методом Семенова
CF_3*	—	+12	CFHJ	—4,7	—	$CHBr_2$	—13,3	—11[1]
CH_3*	—	0	$CFCl_2$	—5,4	—	CHClJ	—13,4	—13,8
CCl_3*	—	—14,1	CH_2Cl	—5	—5,2	CHBrJ	—15,3	—15,3
CBr_3*	—	—20	CFClBr	—7,4	—	CHJ_2	—17,3	—16
CJ_3*	—	—26	$CFBr_2$	—13	—	CCl_2Br	—16,1	—16
					—3,5[1]			—16
CF_2H	+8	+8	CH_2Br	—6,7	—7,5	$CClBr_2$	—18	—17,7
CH_2F	+4	+4	CFClJ	—9,4	—	CCl_2J	—18,1	—18,3
CF_2C	+3,3	—	CFBrJ	—11,3	—14,5	CClBrJ	—20	—20,4
CF_2Br	+1,3	—	CH_2J	—8,7	—8	CBr_2J	—22	—22
CF_2J	—0,7	—	CFJ_2	—13,3	—16±3	$CClJ_2$	—22	—22,1
CFHCl	—1	—	$CHCl_2$	—9,4	—10	$CBrJ_2$	—24	—24
CFHBr	—3	—	CHClBr	—11,3	—11,2	—	—	—

[1] Пользуясь методом из [1], относительные активности определены, в отличие от [1], не из одной реакции, а из пяти-шести, причем в таблицу заносились средние арифметические из них. Так, активность радикала CBr_3 вычислялась из пяти реакций типа:

$$CBr_3 + CH_3 - X = CBr_3 - X + CH_3 + L_{(CH_3)}$$

$$(X = Br, H, Cl, F, J;\ L_X = -18{,}5;\ -21{,}2;\ -20{,}5;\ -21;\ -19)$$

Аналогично получены все остальные значения, помещенные в столбиках, где приведены данные по методу Н. Н. Семенова.

Таблица 7

Энергии активации некоторых элементарных реакций в *ккал/молъ*

Тип реакции	ε_0		Тип реакции	ε_0	
	наш расчет	опыт [1—3]		наш расчет	опыт [1—3]
$D + CH_4 \rightarrow HD + CH_3$*	11		$Br + CHJCl_2 \rightarrow CJCl_2 + HBr$	10,6	—
$D + C(CH_3)_3H \rightarrow HD + C(CH_3)_3$*	6,3	—	$Br + CHClJ_2 \rightarrow CClJ_2 + HBr$	11,8	—
$D + C_2H_6 \rightarrow HD + C_2H_5$	9,4	9	$Br + CHJBr_2 \rightarrow CJBr_2 + HBr$	11,5	—
$D + C_3H_8 \rightarrow HD + изо\text{-}C_3D_7$	7,9	7,2	$Br + CHBrJ_2 \rightarrow CBrJ_2 + HBr$	12,5	—
$Br + CH_4 \rightarrow CH_3 + HBr$*	17,8	—	$Br + CHJBrCl \rightarrow CJBrCl + HBr$	11,2	—
$Br + CHCl_3 \rightarrow CCl_3 + HBr$*	9,3	—	$Br + CH_3(CH_3) \rightarrow CH_2(CH_3) + HBr$	13,3	13,3
$Br + CHBr_3 \rightarrow CBr_3 + HBr$*	11,2	—	$Br + CH_2(CH_3)_2 \rightarrow CH(CH_3)_2 + HBr$	8,8	—
$Br + CHJ_3 \rightarrow CJ_3 + HBr$*	13,1	—	$Br + CHCl(CH_3)_2 \rightarrow CCl(CH_3)_2 + HBr$	6,0	—
$Br + CH(CH_3)_3 \rightarrow C(CH_3)_3 + HBr$	4,3	—	$Br + CHCl_2(CH_3) \rightarrow CCl_2(CH_3) + HBr$	7,6	—
$CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3Br + Br$*	~0		$Br + CHBr(CH_3)_2 \rightarrow CBr(CH_3)_2 + HBr$	6,6	—
$CCl_3 + Br_2 \rightarrow CCl_3Br + Br$*	6,5	—	$Br + CH(CH_3)Br_2 \rightarrow C(CH_3)Br_2 - HBr$	8,9	—
$CH_3 + HD \rightarrow CH_4 + D$*	10,9	—	$Br + CHJ(CH_3)_2 \rightarrow CJ(CH_3)_2 + HBr$	7,2	—
$CD_3 + HD \rightarrow CD_3H + D$*	10,7	—	$Br + CH(CH_3)J_2 \rightarrow C(CH_3)J_2 + HBr$	10,2	—
$CH_3 + HD \rightarrow CH_3D + H$*	11,3	—	$Br + CHClBrCH_3 \rightarrow CClBrCH_3 + HBr$	7,9	—
$CD_3 + HD \rightarrow CD_4 + H$*	10,7	—	$Br + CHClJ(CH_3) \rightarrow CClJ(CH_3) + HBr$	8,9	—

Расчет данных для исходных соединений, приведенных в табл. 1, можно осуществлять по формуле (1), но в обратном порядке, используя соответствующие величины для неполностью замещенных представителей избранного семейства соединений. Например, пусть надо определить энергию диссоциации по связи C — S в соединении $C(CH_3)_3 - SC(CH_3)_3$ по ее значениям для $C(CH_3)_3 - SCH_3$ и $C(CH_3)_3 - SC_2H_5$ (табл. 1); последнее можно записать так: $C(CH_3)_3 - SCH_2(CH_3)$, откуда по (1) получаем:

$$D_{A-SCH_2CH_3} = \frac{1}{3}\left[D_{A-SC(CH_3)_3} + 2D_{A-SCH_3}\right]$$

или

$$D_{A-SC(CH_3)_3} = 3D_{A-SCH_2CH_3} - 2D_{A-SCH_3} = 3 \cdot 68{,}8 - 2 \cdot 65{,}2 = 76{,}2 \text{ ккал/моль};$$

здесь через А обозначена группа $C(CH_3)_3$. При наличии соответствующих величин для других неполностью замещенных соединений, содержащих CH_3, полезно найти $D_{A-C(CH_3)_3}$ также и из этих данных, а затем из полученных значений вычислить среднее арифметическое, которое будет несколько более точным. Вообще, для определения интересующего свойства Δ для членов семейства типа $BR_s^{(1)}$, содержащих лишь функциональную группу $R^{(1)}$, по его значениям для других членов $BR_{q_j}^{(1)} \prod_{i=2}^{l} R_{a_i}^{(i)}$, содержащих $R^{(1)}$, можно пользоваться соотношением вида:

$$\Delta_{(\text{ср})}[BR_s^{(1)}] = \frac{1}{l}\sum_{j=1}^{l}\left[\frac{s}{q_j}\Delta_{\left[BR_{q_j}^{(1)}\prod_{i=2}^{l}R_{a_i}^{(i)}\right]} - \frac{1}{q_j}\sum_{i=2}^{l}a_i\Delta_{[BR_s^{(i)}]}\right]_j, \qquad (7)$$

где $BR_{q_j}^{(1)}\prod_{i=2}^{l}R_{a_i}^{(i)} = BR_{q_j}^{(1)}R_{a_2}^{(2)} \quad R_{a_3}^{(3)}\ldots R_{a_l}^{(l)}$; $q_j = s - \sum_{i=2}^{l} a_i$; $BR_s^{(i)}$ — полностью замещенные члены семейства родственных соединений, содержащие лишь группы $R^{(i)}$; l — число соединений, содержащих группу $R^{(1)}$ и используемых для нахождения $D_{BR_s^{(1)}}$; применительно к производным бензола формулу типа (7) можно найти в [15].

Выводы

На основе нашего статистического метода [9—15], в работе развит теоретический метод изучения реакционной способности радикалов и их реакций. Метод открывает возможность просто и весьма точно находить теплоты, энергии активации, константы скоростей реакций, а также эффективности столкновений, энергии разрыва связей, активности радикалов и термодинамические свойства радикалов по их значениям для некоторых родственных реакций и радикалов. Метод позволяет оценивать важные характеристики и скорость протекания неизученных химических реакций по соответствующим величинам для сходных реакций. Помещена богатая иллюстрация и сравнительный материал, показывающий возможности метода.

Точность метода порядка точности методов статистической термодинамики, но существенно зависит также от надежности опытных данных.

Поступила
20.XI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1958.
2. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций. Изд-во АН СССР, М., 1958.
3. E. W. R. Steacie, Atomic and free radical reactions, v. 1, 2, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1954.
4. М. А. Ельяшевич. Phys. Z. Sow., 1, 510, 1932.
5. В. Н. Кондратьев, Успехи химии, 8, 195, 1939.
6. В. Н. Кондратьев, Успехи химии, 26, 861, 1957.
7. В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 79, 455, 1951.
8. C. F. Gulbis, C. N. Hinshelwood, M. F. R. Mulcahy, Proc. Roy. Soc., A196, 160, 1949.
9. П. Г. Маслов и Ю. П. Маслов. Оптика и спектроскопия, 3, 38, 1957.
10. Ю. П. Маслов и П. Г. Маслов, Ж. физ. химии, 32, 1715, 1958.
11. П. Г. Маслов, Оптика и спектроскопия, 7, 355, 1959.

12. П. Г. Маслов, Ю. П. Маслов. Тр. Всесоюзной конфер., Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, вып. 6, ЦБТИ Ленсовнархоза, 1959; вып. 9, 240, Изд. АН СССР, 1961.
13. П. Г. Маслов, Ж. неорган. химии, 3, 2618, 1958.
14. П. Г. Маслов, Ж. общ. химии, 29, 1413, 1959.
15. П. Г. Маслов, Докл. АН СССР, 132, 1155, 1960.

A CONTRIBUTION TO METHODS OF INVESTIGATING REACTIVITY OF RADICALS

P. G. Maslov (Leningrad)

Summary

A theoretical method for investigating the reactivity and reactions of radicals has been developed on the basis of our statistical method [9—15]. The method makes it possible to determine very simply and accurately heats of reaction, activation energies and reaction rates, as well as effectiveness of collisions, energies of bond rupture, reactivities and thermodynamic properties of radicals from values for related reactions and radicals. The method permits estimation of important characteristics and rates of unknown reactions from the corresponding values for known similar reactions. The possibilities of the method are thoroughly illustrated. The method is of the order of accuracy of methods in statistical thermodynamics, but also depends upon the reliability of the experimental data.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ЧИСЛА ЧЛЕНОВ В АСИМПТОТИЧЕСКОМ ВЫРАЖЕНИИ ДЛЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СУММЫ ПО ВРАЩАТЕЛЬНЫМ УРОВНЯМ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Б. И. Броунштейн

В работе [1] нами было показано, что статистическая сумма по J, вычисленная с учетом ограничения верхнего предела суммирования, может быть рассчитана по приближенным формулам:

$$Q_{\text{вр}} = Q_{\text{вр}}^{\infty} - q_v \exp\left[-\frac{1}{q_v}\frac{D_0 - G_0(v)}{B_v}\right], \tag{1}$$

$$Q_{\text{вр}}^{\infty} = q_v\left[1 + \frac{1}{3q_v} + d_v - f_v - 10\,d_v f_v + 10\,f_v^2 + \ldots + (-1)^m \frac{(2n+3m)!}{2^n 6^m n!\,m!} d_v^n f_v^m\right], \tag{2}$$

где

$$q_v = \frac{kT}{heB_v}, \quad d_v = \frac{2D_v}{B_e} q_v, \quad f_v = \frac{6H_v}{B_v} q_v^2, \tag{3}$$

$G_0(v)$ — колебательная энергия молекулы, D_0 — энергия диссоциации молекулы.

Величина $F_v(J)$ определяется из приближенного соотношения

$$G_0(v) + F_v(J_m) \cong \mathcal{D}_0, \tag{4}$$

где $F_v(J)$ — вращательная энергия молекулы.

При выводе формулы (2) было использовано выражение для уровней вращательной энергии $^1\Sigma$ электронного состояния:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3. \tag{5}$$

Исследуем ряд (2) на сходимость. Обозначим общий член ряда (2) через $A_{l,n}$. Тогда для отношения двух последующих членов ряда, соответствующих значениям $l = 0$ или $n = 0$, получим

$$\frac{A_{0,n+1}}{A_{0,n}} = (2n+1)\,d_v, \tag{6}$$

$$\frac{A_{l+1,0}}{A_{l,0}} = -\frac{(3l+1)(3l+2)}{2} f_v. \tag{7}$$

Приравнивая правые части уравнений (6) и (7) единице, получим предельные величины для n и l, соответствующие минимальным значениям членов ряда $A_{0,n}$ или $A_{l,0}$:

$$n_{\text{п}} = \frac{1 - d_v}{2d_v} \cong \frac{1}{2d_v}, \tag{8}$$

$$l_{\text{п}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{8}{9f_v} + \frac{1}{9}} \cong \frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{f_v}}. \tag{9}$$

При $n < n_{\text{п}}$ и $l < l_{\text{п}}$ члены ряда $A_{0,n}$ и $A_{l,0}$ монотонно убывают по мере увеличения l и n. Для значений $n > n_{\text{п}}$ и $l > l_{\text{п}}$ члены ряда безгранично возрастают при стремлении l и n к бесконечности. Таким образом, ряд (2) является расходящимся. Ниже будет показано, что несмотря на расходимость выражения (2), оно дает асимптотическое приближение для вычисления $Q_{\text{вр}}$ *.

Для подавляющего большинства изученных молекул известны только две вращательные постоянные: B_v и D_v. Поэтому исследуем прежде всего практически наиболее важный случай, соответствующий значениям $H_v = 0$ и $f_v = 0$ в формулах (5) и (2). Поскольку всегда $D_v > 0$, то выражение (5) для вращательной энергии имеет максимум при значении $J = J_{\text{п}}$, определяемом из уравнения

$$J_{\text{п}}(J_{\text{п}} + 1) = \frac{B_v}{2D_v}. \qquad (10)$$

Соответственно выражение $(2J+1)\exp\left[-\frac{hc}{kT}F_v(J)\right]$ вначале возрастает, проходит через максимум, достигает минимальной величины при значениях J, близких к $J_{\text{п}}$, и затем безгранично возрастает при стремлении J к бесконечности. В связи с этим

$$\lim_{S\to\infty} Q_{\text{вр}}^{S} = \lim_{S\to\infty} \sum_{J=0}^{J=S} (2J+1)\exp\left[-\frac{hc}{kT}F_v(J)\right] \to \infty,$$

что и приводит к расходимости ряда (2). Таким образом, расходимость ряда (2) при $l = 0$ обусловлена тем, что выражение (5) заведомо непригодно для описания энергетических уровней при значениях $J > J_{\text{п}}$.

Исследуем теперь более подробно приближенное выражение (2) с конечным числом членов $n+2$ при $l = 0$:

$$Q_{\text{вр}\,(n)}^{\infty} = q_v\left[1 + \frac{1}{3q_v} + d_v + 3d_v^2 + \ldots + \frac{(2n)!}{2^n n!}d_v^n\right]. \qquad (11)$$

Формула (11) может быть получена [1] из общего выражения для статистической суммы по вращательным уровням энергии при ограничении n членами разложения $\exp\left[\frac{hc}{kT}D_v J^2(J+1)^2\right]$ в ряд Маклорена с последующим применением формулы приближенного суммирования Эйлера. Поэтому исходное выражение для $Q_{\text{вр}\,(n)}^{\infty}$ имеет вид

$$Q_{\text{вр}\,(n)}^{\infty} = \int_0^{\infty} q_v \sum_{i=0}^{n} C_i(y)\,dy + \frac{1}{3}, \qquad (12)$$

где

$$y = \frac{1}{q_v}J(J+1); \qquad C_i(y) = e^{-y}\frac{1}{i!}\delta_v^i q_v^{2i} y^{2i}; \qquad \delta_v = \frac{hc}{kT}D_v. \qquad (13)$$

Каждое из слагаемых $C_i(y)$, стоящих под знаком суммы в уравнении (12), имеет максимум при значении $y_i = 2i$ и стремится к нулю при $y \to \infty$. Следовательно, сумма $\sum_{i=0}^{n} C_i(y)$ при значениях y, больших, чем

$$y_{\text{п}} = 2n, \qquad (14)$$

* При оценке точности приближенных выражений (1) и (2) не будем учитывать погрешность в определении молекулярных постоянных, т. е. будем предполагать, что уравнение (5) точно воспроизводит значения энергетических уровней, вплоть до диссоциационного предела.

будет монотонно убывать и стремиться к нулю при безграничном возрастании y.

Найдем теперь максимальное число членов разложения $n_{\text{п}} + 1$ показательной функции $\exp\left[-\frac{hc}{kT} D_v J^2 (J+1)^2\right]$, исходя из требования, чтобы величина y, соответствующая максимуму выражения $C_{n_{\text{п}}}(y)$, не превышала бы значение $y_{\text{п}} = \frac{1}{q_v} J_{\text{п}} (J_{\text{п}} + 1)$, определяемое уравнением (10). Решая уравнения (10) и (14) относительно $n_{\text{п}}$, получим

$$n_{\text{п}} = \frac{B_v}{4 D_v q_v} = \frac{1}{2 d_v}, \qquad (15)$$

что совпадает с формулой (8).

Таким образом, подынтегральная функция в уравнении (12) при $n = n_{\text{п}}$, с одной стороны, является достаточно хорошим приближением исходного выражения $(2J+1)\exp\left[-\frac{hc}{kT} F_v(J)\right]$ в интервале $0 \leqslant J \leqslant J_{\text{п}}$ и, с другой,— при $J > J_{\text{п}}$ убывает и стремится к нулю при безграничном возрастании y. Аналогичными свойствами обладала бы функция $(2J+1)\exp\left[-\frac{hc}{kT} F_v(J)\right]$ при исправлении уравнения таким образом, чтобы терм $F_v(J)$ не имел максимума в точке $J = J_{\text{п}}$ и продолжал бы возрастать, стремясь к бесконечности при безграничном увеличении J.

Дадим теперь оценку точности вычисления $Q_{\text{вр}}$ по формулам * (1) и (11). Для этого оценим вначале остаточный член $R_{\text{п}}$ в разложении e^x в ряд Маклорена при $x > 0$.

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2} x^2 + \ldots + \frac{x^n}{n!} + R_n. \qquad (16)$$

Применив интегральную оценку, получим

$$R_n \cong \int_n^\infty \frac{x^t}{t!}\, dt \cong \int_n^\infty \frac{x^t\, dt}{\sqrt{2\pi t}\left(\frac{t}{e}\right)^t} < \frac{ex}{\sqrt{2\pi n}} \int_{\frac{n}{ex}}^\infty \frac{du}{u^{exu}}. \qquad (17)$$

Далее, при $\frac{n}{xe} \geqslant 1$ или

$$x \leqslant \frac{n}{e} \qquad (18)$$

и $u^{exu} \geqslant u^n \geqslant 1$ и, следовательно,

$$R_n < \frac{ex}{\sqrt{2\pi n}} \int_{\frac{n}{xe}}^\infty \frac{du}{u^n} = \frac{n}{n-1} \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \left(\frac{ex}{n}\right)^n \cong \frac{x^n}{n!}. \qquad (19)$$

Далее, поскольку функция u^{exu} имеет максимум в точке $u = e^{-1}$, то при $\frac{n}{xe} \geqslant \frac{1}{e}$, т. е. при

$$\frac{n}{e} \leqslant x \leqslant n, \qquad (20)$$

* Утверждение, что члены ряда (11) вначале убывают, а затем начинают возрастать, было высказано ранее Касселем [2]. Однако Кассель не привел доказательства, что выражение (11) является асимптотическим приближением для вычисления $Q_{\text{вр}}$, и не дал оценки точности соответствующего приближения.

имеем

$$R_n < \frac{ex}{\sqrt{2\pi n}}\left[\int_{\frac{n}{ex}}^{1} u^{-exu}\,du - \int_{1}^{\infty} e^{-exu}\,du\right] < \frac{ex}{\sqrt{2\pi n}}\left[\left(\frac{ex}{n}\right)^n\left(1-\frac{n}{ex}\right)\quad\frac{1}{ex-1}\right] \cong$$

$$\cong (n+1)\left(\frac{n+1}{n}\right)^{n+1/2}\frac{x^{n+1}}{(n+1)!} - n\frac{x^n}{n!} + \frac{1}{\sqrt{2\pi n}}\frac{ex}{ex-1}. \qquad (21)$$

Так как, согласно условию (20), $ex > n$, то неравенство (21) может быть приближенно записано в виде

$$R_n < (n+1)\frac{x^{n+1}}{(n+1)!} - n\frac{x^n}{n!} + \frac{1}{\sqrt{2\pi n}}. \qquad (22)$$

При $x > n$ величина R_n соизмерима с e^x.

Перейдем теперь к оценке точности формул (1) и (11), полагая в последней $n = n_{\text{п}}$. Очевидно, погрешность при вычислении $Q_{\text{вр}}$ по формулам (1) и (11) обусловлена отклонением функции $\sum_{i=0}^{n_{\text{п}}} C_i(y)$ от точного выражения $(2J+1)\exp\left[-\frac{hc}{kT}F_v(J)\right]$ лишь в интервале изменения J от 0 до J_m, определяемого формулой (4). Следовательно, искомая погрешность

$$\Delta Q_{\text{вр}} \cong q_v \int_{0}^{y_m} e^{-y} R_{n_{\text{п}}}(y)\,dy, \qquad (24)$$

где

$$y_m = \frac{1}{q_v}J_m(J_m+1) \quad \text{и} \quad R_{n_{\text{п}}}(y),$$

остаточный член в разложении функции $\exp\left[\frac{hc}{kT}D_vJ^2(J+1)^2\right]$ в ряд Маклорена

$$R_{n_{\text{п}}}(y) = \exp\left[\frac{hc}{kT}D_vJ^2(J+1)^2\right] - \sum_{i=0}^{n_{\text{п}}}\frac{1}{i!}\delta_v^i q_v^{2i} y^{2i}. \qquad (25)$$

Применив для оценки $R_{n_{\text{п}}}(y)$ формулу (19), получим для искомой погрешности $\Delta Q_{\text{вр}}$ соотношение

$$\Delta Q_{\text{вр}} < q_v A_{n_{\text{п}}}, \qquad (26)$$

где $A_{n_{\text{п}}}$ — последний член в выражении, стоящем в скобках в формуле (11), $A_{n_{\text{п}}} = \frac{(2n_{\text{п}})!}{2^{n_{\text{п}}}n_{\text{п}}!}d_v^{n_{\text{п}}}$. При выводе формулы (26) предполагалось выполнение неравенства (18). В рассматриваемом случае $n_{\text{п}} = \frac{B_v}{4D_vq_v}$, соответствующее данной величине $n_{\text{п}}$ максимальное значение вращательного квантового числа $J_{\text{пт}}$, для которого еще выполняется неравенство (18), определяется из уравнения

$$y_{\text{пт}} = \frac{B_v}{2D_vq_v}\sqrt{\frac{1}{e}} \cong 0{,}3\frac{B_v}{D_vq_v}, \qquad (27)$$

где $y_{\text{пт}} = \frac{1}{q_v}J_{\text{пт}}(J_{\text{пт}}+1)$. Максимальное значение, которое может принимать y, зависит от колебательного квантового числа v. Полагая в фор-

муле (4) $v = 0$, получим для наибольшей величины y_m выражение

$$y_m = \frac{B_0}{2\mathscr{D}_0 q_0} - \frac{1}{q_0}\sqrt{\frac{B_0^2}{4\mathscr{D}_0^2} - \frac{D_0}{\mathscr{D}_0}}. \qquad (28)$$

Условие (18) выполняется во всем интервале изменения y от 0 до y_m в том случае, когда

$$y_m \leqslant y_{\text{пт}}. \qquad (29)$$

Подставляя выражения для $y_{\text{пт}}$ и y_m из формул (27) и (28) в неравенство (29), преобразуем последнее к виду

$$\sqrt{1 - 4\frac{\mathscr{D}_0 D_0}{B_0^2}} \geqslant 0{,}4. \qquad (30)$$

Выполнение условия (30) является достаточным для проведения оценки $\Delta Q_{\text{вр}}$ по формуле (26). Соотношение (30) выполняется для большинства изученных молекул. Так, например, левая часть неравенства (30) равна для Br_2, HgH, J_2, O_2 и N_2 соответственно 0,89, 0,85, 0,91, 0,79, 0,73. Исключением является, например, молекула HF, для которой данная величина равна 0,10.

Аналогично изложенному выше, неравенство (20) для рассматриваемого случая может быть преобразовано к виду

$$0{,}4 \geqslant \sqrt{1 - 4\frac{D_0\mathscr{D}_0}{B_0^2}} \geqslant 0. \qquad (31)$$

Отметим, что в том случае, когда двучленное уравнение для вращательной энергии правильно описывает энергетические уровни вплоть до диссоционного предела, подкоренное выражение в неравенстве (31) будет всегда положительным. Действительно, наибольшая величина вращательной энергии, описываемой двучленным уравнением (5), достигается при значении $y_{\text{п}} = \frac{B_0}{2\mathscr{D}_0 q_0}$ и равна $F_0(y_{\text{п}}) = \frac{B_0^2}{4\mathscr{D}_0}$. Так как экспериментальное значение энергии диссоциации, согласно принятому допущению, во всяком случае не больше $F_0(J_{\text{п}})$, то выражение $4\frac{D_0\mathscr{D}_0}{B_0^2}$ всегда меньше единицы, что и требовалось доказать.

Таким образом, при описании вращательной энергии двучленным уравнением и при условии выбора вращательных констант B_0 и D_0 так, чтобы $D_0 \leqslant F_0(J_{\text{п}})$, одно из неравенств — (30) или (31) — будет всегда выполняться. Для оценки $\Delta Q_{\text{вр}}$ в последнем случае воспользуемся неравенством (22). Подставляя выражение для $R_{\text{п}}$ из (22) в формулу (24), получим

$$\Delta Q_{\text{вр}} < q_v\left[(n_{\text{п}}+1)\,A_{n_{\text{п}}+1} - n_{\text{п}}A_{n_{\text{п}}} + \frac{1}{\sqrt{2\pi n_{\text{п}}}}e^{-y_{\text{пт}}}(y_m - y_{\text{пт}})\right]. \qquad (32)$$

Перейдем теперь к рассмотрению другого частного случая формул (5) и (2), полагая в последних $D_v = 0$ и $d_v = 0$. Предположим вначале, что $H_v < 0$. В данном случае вращательная энергия, определяемая уравнением (5), имеет максимум при значении

$$J_{\text{п}}(J_{\text{п}}+1) = \sqrt{-\frac{B_v}{3H_v}}. \qquad (33)$$

Так же, как и в предыдущем случае, выражение

$$Q^{\infty}_{\text{вр}(e)} = q_v\left[1 + \frac{1}{3q_v} - f_v + 10f_v^2 - \ldots + (-1)^l \frac{(3l)!}{6^l\, l!} f_v^l\right] \tag{34}$$

может быть представлено в виде

$$Q^{\infty}_{\text{вр}(l)} = \int_0^{\infty} q_v \sum_{i=0}^{l} C_i(y)\, dy + \frac{1}{3}, \tag{35}$$

где

$$C_j(y) = e^{-y} \frac{(-1)^i}{i!} \varphi_v^i q_v^{2i} y^{3i}; \quad \varphi_v = \frac{hc}{kT} H_v. \tag{36}$$

Максимуму $C_i(y)$ соответствует значение $y_i = 3i$. Следовательно, сумма $\sum_{i=0}^{m} C_i(y)$ будет заведомо монотонно убывать при значениях $y > y_{\text{п}}$, где

$$y_{\text{п}} = 3l. \tag{37}$$

Приравнивая значения $y_{\text{п}}$, определяемые уравнениями (33) и (37), получим для оптимальной величины $l_{\text{п}}$ в формуле (34) выражение

$$l_{\text{п}} = \frac{1}{3q_v}\sqrt{-\frac{B_v}{3H_v}}, \tag{38}$$

что совпадает с условием (9).

При выводе формулы (38) предположили, что $H_v < 0$. Поскольку абсолютные значения членов ряда (34) не зависят от знака H_v, то выражение (38) для $l_{\text{п}}$ применимо и для случая $H_v > 0$, полагая в нем, однако, H_v отрицательным.

Исследуем теперь общий случай формулы (2) при $D_v \neq 0$ и $H_v \neq 0$. Рассмотрим наименее благоприятный случай, соответствующий отрицательным значениям H_v.

При $H_v < 0$ выражение (5) для вращательной энергии имеет максимум при

$$y_{\text{п}} = \frac{D_v - \sqrt{D_v^2 - 3B_vH_v}}{3H_vq_v}. \tag{39}$$

В выражении (39) перед корнем опущен знак плюс, так как положительному значению корня соответствует при $H_v < 0$ отрицательное значение $y_{\text{п}}$.

Представим выражение (2) для $Q^{\infty}_{\text{вр}}$ в виде суммы однородных многочленов относительно d_v и f_v:

$$Q^{\infty}_{\text{вр}} = q_v\left(1 + \frac{1}{3q_v} + A_1 + A_2 + \ldots + A_k\right), \tag{40}$$

где

$$A_1 = d_v - f_v; \quad A_2 = 3d_v^2 - 10d_vf_v + 10f_v^2;$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$A_k = \sum_{i=0}^{k} (-1)^i \frac{(2k+i)!}{2^{k-i}6^i\,(k-i)!\,i!} d_v^{k-i} f_v^i. \tag{41}$$

Аналогично предыдущему, выражение (40) для $Q_{\text{вр}}^{\infty}$ может быть представлено в виде

$$Q_{\text{вр}(k)}^{\infty} = \int_0^{\infty} q_v \sum_{i=0}^{k} C_i(y)\, dy + \frac{1}{3}, \tag{42}$$

где

$$C_i(y) = e^{-y} \frac{1}{i!} (\delta_v q_v^2 y^2 - \varphi_v q_v^3 y^3)^i \tag{43}$$

Максимальной величине $C_i(y)$ соответствует значение

$$y_{\text{п}} = \frac{3H_v q_v i + D_v - \sqrt{(3H_v q_v i + D_v)^2 - 8H_v D_v q_v i}}{2H_v q_v}. \tag{44}$$

В формуле (44) опущен знак плюс перед корнем, так как положительному значению корня соответствует отрицательное значение $y_{\text{п}}$.

Приравнивая величины $y_{\text{п}}$, определяемые формулами (39), (44), получим для оптимального значения $K_{\text{п}}$ выражение

$$K_{\text{п}} = \frac{3B_v H_v - D_v (\sqrt{D_v^2 - 3B_v H_v} - D_v)}{9H_v q_v (D_v + \sqrt{D_v^2 - 3B_v H_v})}. \tag{45}$$

Как нетрудно показать,

$$\lim_{D_v \to 0} K_{\text{п}} = \frac{1}{3q_v} \sqrt{-\frac{B_v}{3H_v}},$$

что совпадает с формулой (38) и

$$\lim_{H_v \to 0} K_{\text{п}} = \frac{B_v}{4q_v D_v},$$

что совпадает с формулой (15).

Уравнение (45) определяет величину $K_{\text{п}}$, соответствующую значению $H_v < 0$. Так как абсолютная величина членов ряда (2) не зависит от знака H_v, то и при положительном значении H_v знакопеременный ряд (2) будет расходиться. Величина общего члена ряда (40), определяемого формулой (41), при $H_v > 0$ имеет меньшее значение, чем при $H_v < 0$. Поэтому уравнение (45) дает нижнюю границу для вычисления $K_{\text{п}}$ также и для случая $H_v > 0$. Следует иметь в виду, что вне зависимости от фактического знака H_v, в формулу (45) нужно подставлять его отрицательное значение. При дальнейшем увеличении K члены ряда (40) будут безгранично возрастать по абсолютной величине, принимая как положительные, так и отрицательные значения.

Для изученных молекул величина

$$\delta_v q_v^2 y_m^2 - \varphi_v q_v^3 y_m^3 > 0,$$

где y_m рассчитывается по формулам (13) и (4). Поэтому оценка погрешности $\Delta Q_{\text{вр}}$ и в данном случае может быть проведена по формулам (26) и (32) при условии соблюдения неравенств (18) и (20). Последние в рассматриваемом случае имеют вид

$$\delta_v q_v^2 y_m^2 - \varphi_v q_v^3 y_m^3 \leqslant \frac{K_{\text{п}}}{e}, \tag{46}$$

$$K_{\text{п}} \geqslant \delta_v q_v^2 y_m^2 - \varphi_v q_v^3 y_m^3 \geqslant \frac{K_{\text{п}}}{e}. \tag{47}$$

Величина $y_{\text{п}m}$, входящая в формулу (32), находится из уравнения

$$\delta_v q_v^2 y_{\text{п}\,m}^2 - \varphi_v q_v^3 y_{\text{п}\,m}^3 = \frac{K_{\text{п}}}{e}. \qquad (48)$$

В том случае, когда

$$\delta_v q_v^2 y_m^2 - \varphi_v q_v^3 y_m^3 > K_{\text{п}}, \qquad (49)$$

для оценки $\Delta Q_{\text{вр}}$ может быть использовано неравенство

$$\Delta Q_{\text{вр}} < q_0 \left\{ A_{K_{\text{п}}} + (y_m - y_{\text{п}\,m}) \exp\left[-\frac{hc}{kT} F_0(y_{\text{п}\,m}) \right] \right\}, \qquad (50)$$

так как при положительном значении x при любом n имеем $R_n < e^x$. При вычислении y_m и $y_{\text{п}\,m}$ по формулам (4), (5), (13), (36) и (48) знак при φ_v и H_v должен соответствовать фактическому знаку H_v. То же относится к неравенствам (46), (47), (49).

Примеры расчетов. 1. Определим оптимальное число членов в выражении для $Q_{\text{вр}}^{\infty}$ при $v = 0$ и $T = 6000°$ K для основного электронного состояния молекулы HF.

Вращательные постоянные и энергия диссоциации HF по данным [3] равны: $B_0 = 20{,}5534\ см^{-1}$, $\mathscr{D}_0 = 2{,}121 \cdot 10^{-3}\ см^{-1}$, $\mathscr{D}_0 = 49310 \pm 100\ см^{-1}$. Соответственно $q_0 = 202{,}895$; $d_0 = 0{,}04188$. Оптимальное число членов $n_{\text{п}} = 1/2d_0 = 12$. Члены ряда (11) равны соответственно: $A_1 = 0{,}04188$; $A_2 = 5{,}262 \cdot 10^{-3}$; $A_3 = 1{,}102 \cdot 10^{-3}$; . . . ; $A_8 = 19{,}18 \cdot 10^{-6}$; $A_9 = 13{,}65 \cdot 10^{-6}$; $A_{10} = 10{,}87 \cdot 10^{-6}$; $A_{11} = 9{,}56 \cdot 10^{-6}$; $A_{12} = 9{,}2 \cdot 10^{-6}$; $A_{13} = 9{,}64 \cdot 10^{-6}$.

Для рассматриваемого случая $\sqrt{1 - 4\frac{D_0 \mathscr{D}_0}{B_0^2}} = 0{,}0985$ и, следовательно, оценку погрешности нужно проводить по формуле (32). Величины $y_{\text{п}\,m}$ и y_m равны соответственно 14 и 23 и $\frac{\Delta Q_{\text{вр}}}{q_0} = 13{,}97 \cdot 10^{-6}$.

2. Вычислим оптимальное число членов и погрешность расчета $Q_{\text{вр}}$ при $v = 0$ и $T = 6000°$ K для основного электронного состояния молекулы H_2. По данным [4] и [5], вращательные постоянные и энергия диссоциации H_2 равны: $B_0 = 59{,}3392\ см^{-1}$; $D_0 = 0{,}0459_9\ см^{-1}$; $H_0 = 5{,}2 \cdot 10^{-5}\ см^{-1}$; $\mathscr{D}_0 = 36116\ см^{-1} \pm 6\ см^{-1}$. Для 6000° K $q_0 = 70{,}277$; $d_0 = 0{,}10893$; $f_0 = 0{,}02597$; $\delta_0 = 1{,}103 \cdot 10^{-5}$; $\varphi_0 = 1{,}246 \cdot 10^{-8}$. Величина $K_{\text{п}}$, вычисленная по формуле (45), равна 2,4. Принимаем $K_{\text{п}} = 2$. Члены ряда (40), вычисленные по формулам (41), равны соответственно: $A_1 = 0{,}083$; $A_2 = -0{,}014$; $A_3 = 0{,}0027$; $A_4 = -0{,}011$. Значения $y_{\text{п}\,m}$ и y_m, найденные из решения уравнений (4), (5), (13) и (48), равны $y_{\text{п}\,m} = 367/q_0$, $y_m = 690/q_0$. Величина $\delta_0 q_0^2 y_m^2 - \varphi_0 q_0^3 y_m^3 = 1{,}16$ и удовлетворяет неравенству (47). Величина $\left| \frac{\Delta Q_{\text{вр}}}{q_0} \right|$, вычисленная по формуле (50), равна 0,013.

Численные расчеты проведены ст. техником Е. Голанд.

Выводы

1. Показано, что обычное выражение для статистической суммы по вращательным уровням энергии без учета ограничения при суммировании по J является расходящимся рядом.

2. Найдено максимальное число членов ряда для вычисления $Q_{\text{вр}}$, соответствующее наилучшему приближению.

3. Получены формулы для оценки погрешности при вычислении $Q_{\text{вр}}$.

Государственный институт прикладной химии
Ленинград

Поступила
23. XI. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Броунштейн, Ж. физ. химии, **31**, 1606, 1957.
2. L. S. Kassel, Chem. Rev., 78, 282, 1936.
3. J. W. C. Johws, R. F. Barrow, Proc. Roy. Soc., **271**, 504, 1959.
4. G. Herzberg, L. L. Howe, Canad. J. Phys., **37**, 636, 1959.
5. H. Beutler, Z. physik. Chem., **29**, 315, 1935.

DETERMINATION OF THE OPTIMUM NUMBER OF TERMS IN THE ASYMPTOTIC EXPRESSION FOR THE STATISTICAL SUM OVER THE VIBRATIONAL ENERGY LEVELS OF DIATOMIC MOLECULES

B. I. Brounshtein (Leningrad)

Summary

It has been shown that the usual expression for the statistical sum over the rotational energy levels without account of the limitations in the summation over J is a divergent series. The maximum number of terms of the series corresponding to the best approximation in the calculation of Q_{rot} has been found. Formulas have been derived for estimating the error in calculation of Q_{rot}.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В УСЛОВИЯХ СОЧЕТАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Л. П. Холпанов

Весьма общим случаем электродной реакции является электролиз, при котором химическая поляризация сочетается с концентрационной. Количественный расчет плотности тока такой реакции представляет математическую трудность, преодолеть которую можно различными приемами. Так, в работе [1] С. В. Горбачевым величина плотности тока, полученная из решения уравнения диффузии без конвекции, умножалась на множитель $\exp(-A_{эф}/RT)$. В другой работе С. В. Горбачев рассматривает электродную реакцию как консекутивную, причем объемный перенос вещества и его разряд на электроде рассматриваются как последовательные стадии. В режиме стационарности скорости этих последовательных стадий равны, что означает равенство сил тока, соответствующих указанным стадиям. Для выражения скорости диффузионно-миграционной стадии процесса электролиза на вращающемся дисковом электроде С. В. Горбачев принимает эмпирическую формулу вида:

$$\frac{iU_a}{zF} = \frac{Dc_0}{\delta} = c_0(D_0 + K_в\sqrt{w}). \qquad (1)$$

Для стадии разряда на электроде, соответствующей стадии химической поляризации, принимается уравнение (1).

Предполагается, что сила тока I в этих двух стадиях одинакова. Такая постановка вопроса намечает изотермический метод определения энергии активации.

В. Г. Левич [2] для расчета скачка потенциала растворяющегося металла, если растворение происходит в условиях концентрационной и химической поляризации, диффузионный поток растворяющихся частиц приравнивал к скорости выделения водорода, определяемой формулой Тафеля.

Расчет процесса электролиза на вращающемся дисковом электроде в настоящее время получил важное значение для полярографического анализа с твердым электродом, а в дальнейшем может получить и другие применения. Поэтому в настоящее время необходимо и возможно расчет кинетики электрохимических реакций на вращающемся дисковом электроде основать на рассмотрении теории электродных процессов.

В настоящей работе электролиз рассматриваем как сложный процесс, состоящий из двух стадий. Одна стадия определяется концентрационной поляризацией, другая — химической. При установившемся процессе в этих двух стадиях процесса электролиза скорость электролиза определяется силой тока $I = iS$, причем для обеих стадий I имеет одинаковое значение. Пользуясь этим, силу тока на поверхности электрода при одновременном течении химической и концентрационной поляризации дважды выражаем: сначала по формуле для химической поляризации, затем по формуле для концентрационной поляризации. Плотность тока при химической поляризации определяем из известного в кинетике элек-

тродных процессов уравнения [3]:

$$\frac{i}{zF} = k\,(a)^n_{y=0} \exp\left(-\frac{A_{эф}}{RT}\right) = k\,(c)^n_{y=0}\, f^n \exp\left(-\frac{A_{эф}}{RT}\right), \qquad (1')$$

где K — коэффициент пропорциональности, a — активная концентрация на поверхности дискового электрода, n — порядок реакции, $A_{эф}$ — эффективная энергия активации, f — коэффициент активности. Естественно, активность расходуемого вещества у поверхности электрода меньше, чем в объеме раствора. При стационарности процесса электролиза нехватка реагирующего вещества восполняется за счет диффузии и конвекции. Если ограничиться тем, что концентрация разряжающихся на электродной поверхности ионов зависит только от расстояния по вертикали от плоскости дискового электрода, то уравнение конвективной диффузии примет вид:

$$D\frac{d^2c}{dy^2} = v_y \frac{dc}{dy}. \qquad (2)$$

Здесь скорость v_y — функция от координаты y и имеет явные значения при больших и малых значениях y [4]. При решении уравнения (2) нужно задаться граничными условиями.

В качестве первого граничного условия примем условие (1) при $y = 0$. Второе граничное условие

$$c = c_0 \text{ при } y = \infty \qquad (3)$$

означает, что концентрация разряжающегося вещества в объеме раствора имеет постоянное значение, равное исходной концентрации c_0. Проинтегрировав уравнение (2) по y, имеем:

$$c = L_1 + L_2 \int_0^y \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t v_y\,(z)\,dz\right\} dt. \qquad (4)$$

При помощи граничного условия (1) первая константа интегрирования выразится так:

$$L_1 = \left(\frac{i}{zFkf^n \exp\left(-A_{эф}/RT\right)}\right)^{1/n}. \qquad (5)$$

Граничное условие (3), а также вычисления, проведенные в [2], позволяют определить другую константу интегрирования:

$$L_2 = \frac{\left[c_0 - \left(\frac{i}{zFkf^n \exp\left(-A_{эф}/RT\right)}\right)^{1/n}\right] w^{1/2}}{1{,}62D^{1/3}\nu^{1/6}}.$$

Подставив найденные значения L_1 и L_2, получим:

$$c = \left(\frac{i}{zFkf^n \exp\left(-A_{эф}/RT\right)}\right)^{1/n} + \frac{\left[c_0 - \left(\frac{i}{zFkf^n \exp\left(-A_{эф}/RT\right)}\right)^{1/n}\right] w^{1/2}}{1{,}62D^{1/3}\nu^{1/6}} \times$$

$$\times \int_0^y \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t v_y\,(z)\,dz\right\} dt.$$

Теперь плотность тока на поверхности вращающегося дискового электрода определим из широко известного соотношения [5]:

$$\frac{iU_a}{zF} = D\left(\frac{dc}{dy}\right)_{y=0} = \frac{D\left[c_0 - \left(\frac{i}{zFkf^n \exp\left(-A_{эф}/RT\right)}\right)^{1/n}\right] w^{1/2}}{1{,}62D^{1/3}\nu^{1/6}}; \qquad (6)$$

Согласно уравнению (6), можно определить величину плотности тока

для любого порядка реакции n.

$$\ln i = n \ln\left(1 - \frac{i}{i_{\text{пред}}}\right) + \ln zFk - \frac{\Delta_{\text{эфф}}}{RT} + n \ln a \qquad (7)$$

Строя зависимость $\ln i - \ln\left(i - \frac{i}{i_{\text{пред}}}\right)$ по тангенсу угла наклона, можно определить n. 1) с помощью одной поляризационной кривой, при разных потенциалах поляризации ($\Delta\varphi$), но при $T = \text{const}$; 2) при разных T, но при $\Delta\varphi = \text{const}$; 3) при разных w, но при $\Delta\varphi = \text{const}$ и при $T = \text{const}$.

По прямолинейной зависимости $\ln(1 - i/i_{\text{пред}}) - {}^1/_T$ можно определить $A_{\text{эфф}}$, отнесенному к единичному порядку реакции. Рассмотрим наиболее часто встречающийся случай, когда $n = 1$. Тогда, положив в (6) $n = 1$, получим:

$$i = \frac{c_0 zFw^{1/2}}{U_a 1{,}62 D^{-2/3} \nu^{1/6} + w^{1/2} (kf)^{-1} \exp(A_{\text{эф}}/RT)}. \qquad (8)$$

Зависимость, даваемая уравнением (8), описывает электролиз в условиях сочетания химической и концентрационной поляризации. Из этого же уравнения легко могут быть получены предельные случаи, когда процесс определяется только одной из указанных стадий. Так, если эффективная энергия мала, т. е. природа поляризации имеет чисто концентрационный характер, второй член в знаменателе уравнения (8) намного меньше первого и поэтому им можно пренебречь. В этом случае получаем широко известное в литературе уравнение В. Г. Левича для электролиза на вращающемся дисковом электроде в условиях чисто концентрационной поляризации. Сила тока при этом растет с возрастанием угловой скорости в степени 0,5. Однако если эффективная энергия высока, т. е. электродную реакцию тормозит только химическая поляризация, первый член намного меньше второго, поэтому им можно пренебречь. Тогда получаем уравнение для чисто химической поляризации. При этом скорость вращения электрода перестает влиять на плотность тока. Формула (8) может быть применена для определения энергии активации процесса. В частности, решая уравнение (8) относительно $\exp(-A_{\text{эф}}/RT)$, получим

$$\exp(-A_{\text{эф}}/RT) = \frac{iw^{1/2}}{kf(c_0 zFw^{1/2} - iU_a 1{,}62\, D^{-2/3}\nu^{1/6})}. \qquad (9)$$

Как известно, обычное определение эффективной энергии активации достаточно трудно. Оно требует измерений поляризационных кривых при нескольких температурах. Определение энергии активации на основе уравнения (9) требует измерения силы тока, если известна константа пропорциональности k. Все остальные величины, входящие в уравнение (9) для определения энергии активации, являются экспериментально определяемыми. Несомненно, этот способ значительно проще, хотя и является косвенным методом.

Выражаю благодарность проф. С. В. Горбачеву за интерес и внимание к данной работе.

Выводы

1. Предложен теоретический метод расчета скорости электрохимических реакций в условиях сочетания химической и концентрационной поляризации.

2. Получена зависимость (7) и (8) силы тока от угловой скорости вращения дискового электрода.

3. Согласно этой зависимости, предложена формула для определения эффективной энергии активации электродного процесса на вращающемся дисковом электроде.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила
3.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 26, 1303, 1952.
2. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, 1952.
3. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, 1951; А. Н. Фрумкин и др., Кинетика электродных процессов, Изд-во Моск. ун-та, 1952.
4. Karman, Z. angew. Mth. und Mech., 1, 235, 1921; Cochran, Proc. Cambridge Philos. Soc., 30, 365, 1934.
5. M. Sand, Philos. Mag., 1, 48, 1901; Weber, Wied, Ann., 7, 536, 1879; Karaoglanoff, Z. Elektrochem., 12, 5, 1906; С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 30, 1484, 1956.

THEORY OF ELECTROLYSIS ON THE ROTATING DISC ELECTRODE UNDER CONDITIONS OF COMBINED CONCENTRATION AND CHEMICAL POLARIZATION

L. P. Kholpanov (Moscow)

Summary

A method for the theoretical calculation of the rate of electrochemical reactions under conditions of combined chemical and concentration polarization has been proposed. An expression (7) for the relation between the current strength and angular velocity of rotation of a disc electrode has been derived for such conditions. On the basis of this expression formula (9) has been proposed for determining the effective activation energy of the electrodic process on a rotating disc electrode.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 7

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА ЦИНКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ЕДКОГО КАЛИ *

З. А. Иофа, Л. В. Кожлев и В. С. Багоцкий

Целью настоящей работы является измерение водородного перенапряжения в щелочных растворах на чистом цинковом электроде, который применяется в химических источниках тока. Кроме того, имелось в виду установить некоторые общие закономерности кинетики выделения водорода из щелочных растворов на твердых металлах с высоким перенапряжением.

Тщательные измерения водородного перенапряжения на цинке в кислых растворах проводились Б. Ц. Полинским (см. [1]). На монокристалле спектрально чистого цинка (два раза перегнанного в вакууме) в 1 N H_2SO_4 при 25° он получил для перенапряжения $\eta = 1{,}24 + 0{,}118 \lg i\ b$ (i — плотность тока в $a/см^2$). Сходные данные для цинка в серной кислоте получили А. А. Ротинян, Н. П. Федотьев и Ли Ун Сок [2]. Надежных данных о перенапряжении водорода на цинке в щелочных растворах и, в частности, о влиянии концентрации щелочи на перенапряжение в литературе, по-видимому, нет. В щелочных растворах на катоде восстанавливаются молекулы воды [3]

$$H_2O + e \rightarrow H_{адс} + OH^- . \qquad (I)$$

Выделение водорода за счет разряда свободных ионов гидроксония в щелочных растворах ничтожно, поскольку скорость диссоциации молекул воды и возникновения ионов гидроксония очень мала и не обеспечивает образования достаточного количества этих ионов [4].

Скорость реакции (I) определяется выражением [1]

$$i = k\, c_{H_2O} \exp\left[-\frac{\alpha F(\varphi - \psi_1)}{RT}\right], \qquad (1)$$

а отсюда потенциал электрод

$$\varphi = \text{const} + \psi_1 + \frac{RT}{\alpha F} \ln c_{H_2O} - \frac{RT}{\alpha F} \ln i\ , \qquad (2)$$

В разбавленных растворах чистой щелочи (без посторонних электролитов) зависимость ψ_1 от c_{KOH} по элементарной теории строения диффузного двойного слоя выражается соотношением

$$\psi_1 = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln c_{KOH}\ , \qquad (3)$$

откуда видно, что по мере увеличения концентрации щелочи потенциал электрода сдвигается в положительную сторону:

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln c_{H_2O} + \frac{RT}{F} \ln c_{KOH} - \frac{RT}{F} \ln i\ . \qquad (4)$$

В концентрированных растворах щелочи или в растворах, в которых ионная концентрация поддерживается постоянной за счет добавления посторонних электролитов, величина ψ_1 в первом приближении может быть принята постоянной. В этом случае потенциал выделения водорода не зависит от pH раствора:

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln c_{H_2O} - \frac{RT}{\alpha F} \ln i\ , \qquad (5)$$

* В экспериментальной работе принимала участие Э. И. Михайлова.

и лишь при очень высоких концентрациях должна наблюдаться некоторая зависимость, связанная с изменением концентрации молекул воды.

Если переходить от выражений для потенциала φ к выражениям для перенапряжения η; $\eta = \varphi_p - \varphi$, где φ_p — равновесный потенциал водородного электрода в щелочных растворах при $p_{H_2} = \text{const}$ равен

$$\varphi_p = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{OH^-}}, \qquad (6)$$

получим соответственно в общем случае:

$$\eta = \text{const} - \psi_1 - \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)\frac{RT}{F} \ln a_{H_2O} - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i; \qquad (7)$$

в разбавленных растворах чистой щелочи [принимая уравнение (3)]:

$$\eta = \text{const} - \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)\frac{RT}{F} \ln a_{H_2O} - \frac{2RT}{F} \ln a_{OH^-} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i; \qquad (8)$$

в концентрированных растворах щелочи:

$$\eta = \text{const} - \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)\frac{RT}{F} \ln a_{H_2O} - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \qquad (9)$$

Вывод указанных соотношений связан с рядом упрощающих предположений, например, о возможности приравнивания концентрации воды в кинетическом уравнении (2) (по смыслу это — концентрации в приэлектродном слое раствора) и активности воды в термодинамическом уравнении (6), приравнивания величин c_{KOH} и a_{OH^-} в уравнениях (3) и (6) и т. д.

Предсказываемая теорией замедленного разряда зависимость перенапряжения водорода от pH в щелочных растворах, выражаемая вышеприведенными уравнениями, до сих пор не была проверена в широком интервале изменений концентрации щелочи.

Экспериментальные данные

Раствор из химически чистого KOH на дважды перегнанной воде длительно (7—10 суток) очищался в полистироловой ячейке катодной поляризацией на цинковом катоде при плотности тока выше 50 *ма/см*^{2} при ежедневной очистке поверхности катода снятием загрязненного слоя острым краем стекла *. Отлагающиеся загрязнения вначале были видны в виде темного налета, в последующие дни электрод оставался чистым и блестящим. В отдельных опытах был использован два раза перекристаллизованный KOH. Кристаллизация производилась в приборе, подобном описанному Дж. Бокрисом и сотрудниками [5]. Раствор KOH, полученный после перекристаллизации, требовал меньше времени для катодной очистки, чтобы получить воспроизводимые значения перенапряжения, и не давал на катодах темного налета. Измеряемый катод готовился из спектрально чистого цинка. В измерительной ячейке он подвергался предварительной получасовой катодной поляризации при высоких плотностях тока. Измерение производилось при прямом и обратном ходе поляризации в течение 2—4 час. до получения воспроизводимых результатов.

Перенапряжение измерялось обычным компенсационным методом при 20° по водородному электроду в том же растворе щелочи, а в крепких растворах выше 7 *N* в ряде опытов по окиснортутному электроду в том же растворе. Величина константы перехода от водородного электрода к окиснортутному в том же растворе проверялась для всех исследованных растворов.

Для каждой концентрации щелочи было проведено несколько опытов. Расхождение измеряемых значений перенапряжения в одном и том же опыте не превышало 5 *мв*, в различных опытах — 10 *мв*. Ниже приводятся средние значения.

На рис. 1 приведены кривые зависимости η от $\lg i$, полученные измерениями в 0,1; 0,2; 1; 5; 7 и 10 *N* KOH и на рис. 2 в растворах 10; 13 и 14 *N* KOH. Из этих рисунков видно, что зависимость η от $\lg i$ сохраняется линейной от $\sim 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ *а/см*^{2}. В таблице даны значения кон-

* В отдельных опытах очистка раствора производилась на ртути при катодной поляризации током $\sim 10^{-5}$ *а/см*^{2}.

станта полулогарифмической зависимости $\eta = a + b \lg i$ для этих растворов, а также приведены по литературным данным средние ионные активности $a_{\pm}$ и активности молекул воды a_{H_2O} в растворах КОН [6].

При снижении i и приближении к стационарному потенциалу для растворов небольшой концентрации КОН наблюдалось резкое снижение

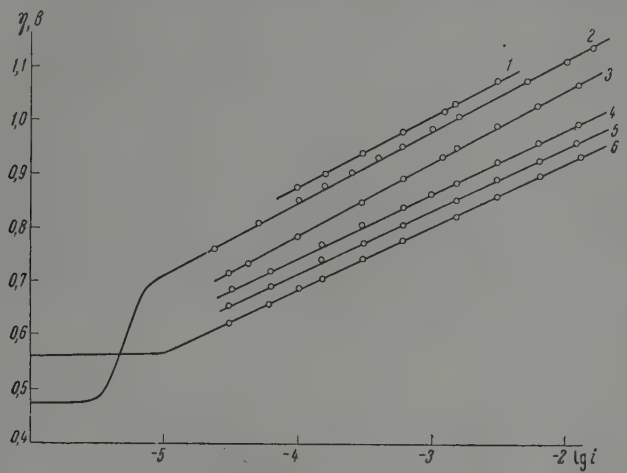


Рис. 1. Зависимость перенапряжения водорода от логарифма плотности тока в растворах КОН от 0,1 до 10 N: *1*—0,1; *2*—0,2; *3*—1; *4*—5; *5*—7; *6*—10 N

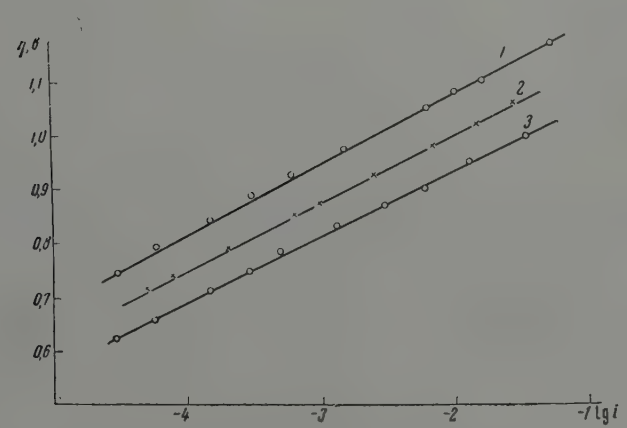


Рис. 2. Зависимость перенапряжения водорода от логарифма плотности тока в растворах КОН от 10 до 14 N: *1*—14; *2*—13; *3*—10 N

значения перенапряжения. При высоких концентрациях снижение было меньше или совсем не наблюдалось. Это явление показано на рис. 1 для кривых, относящихся к 0,2 и 10 N КОН. Для других концентраций КОН область низких плотностей тока не приведена на рисунках, так как она невоспроизводима.

Значения перенапряжения на рис. 1 и 2 в таблице относятся к плотности тока, рассчитанной на 1 $см^2$ видимой поверхности цинкового катода, которая была достаточно гладкой, однако, возможно, в 1,5 —

2 раза меньше истинной поверхности. Таким образом, при пересчете на истинную поверхность значения перенапряжения будут на 20—30 *мв* выше.

c, экв/л	0,1	0,2	1	5	7	10	13	14
b	0,128	0,130	0,130	0,120	0,118	0,118	0,120	0,125
a	1,394	1,375	1,312	1,230	1,189	1,164	1,230	1,235
lg $a_{\pm}$	—1,202	—0,818	—0,122	0,957	1,470	2,05	2,644	2,841
lg a_{H_2O}	0,00	—0,01	—0,02	—0,11	—0,18	—0,40	—0,75	—0,96

В отдельной серии опытов измерялось водородное перенапряжение на цинковом электроде в растворах с постоянной общей концентрацией электролита, но с различной концентрацией щелочи, а именно, в растворах c_1 KOH + c_2 KCl, причем $c_1 + c_2 = 3$ N. Концентрация KOH изменялась от 0,01 до 3 N. Результаты этих опытов представлены на рис. 3,

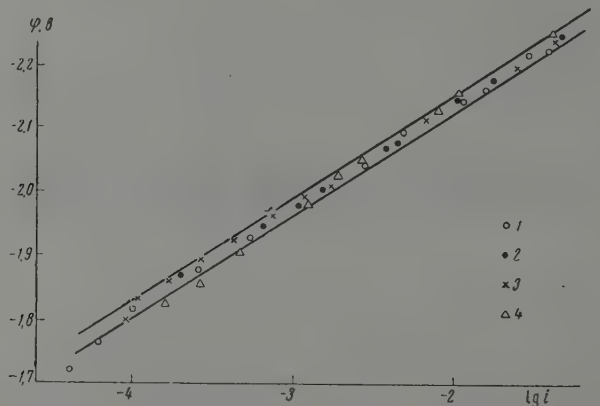


Рис. 3. Зависимость перенапряжения водорода от логарифма плотности тока в растворах c_1 KOH + c_2 KCl, где $c_1 + c_2 = 3$ N: *1*—3 N KOH; *2*—1 N KOH + 2 N KCl; *3*—0,1 N KOH + 2,9 N KCl; *4*—0,01 N KOH + 2,99 N KCl

откуда видно, что в том случае, когда при изменении концентрации KOH ионная сила раствора остается постоянной, потенциал электрода (не перенапряжение) остается при i = const в пределах точности измерения постоянным.

Обсуждение результатов

На цинковом электроде в щелочных растворах получаются кривые зависимости величины перенапряжения от логарифма плотности тока с коэффициентом наклона $b = 0{,}12$ *в*, т. е. с константой α в кинетическом уравнении (1), равной 0,5. Это значение совпадает со значением коэффициента в кислых растворах и указывает на одинаковое влияние электрического поля на скорости реакций разряда H_3O^+ и H_2O. Несколько повышенное значение коэффициента наклона b в разбавленных растворах связано, вероятно, с недостаточно полным удалением окисных слоев с поверхности электрода перед опытом.

При сравнении данных таблицы с данными для перенапряжения водорода на цинке в кислых растворах видно, что константа a в 1 N щелочи примерно на 0,08 *в* выше, чем в растворе серной кислоты той же

концентрации. Близость значений этой константы в кислом и щелочном растворах одинаковой концентрации является следствием кинетической закономерности, выражаемой известным соотношением Бренстеда [7].

На рис. 4 приведена зависимость значения перенапряжения при плотности тока 10^{-3} *а/см*^{2} от логарифма средней ионной активности $a_\pm$ растворов КОН. Эта кривая проходит через минимум при $c_{\text{КОН}} \sim 9-10$ *N*.

Данные, приведенные на рисунках 3 и 4, показывают, что в не очень концентрированных растворах щелочи основные выводы, вытекающие из теории замедленного разряда, подтверждаются. В растворах с постоянной концентрацией электролита (рис. 3), а также в растворах средней концентрации КОН (от 1 до 7 *N*, рис. 4), в которых величина ψ_1 с достаточным приближением может считаться постоянной, величина перенапряжения уменьшается примерно на 0,06 *в* при увеличении pH на единицу или, что то же самое, потенциал поляризованного электрода не зависит от pH. В более разбавленных растворах зависимость перенапряжения от pH усиливается, коэффициент наклона возрастает до 0,09—0,10 *в*, что приближается к предельному значению 0,12 *в*, получающемуся при учете изменения ψ_1 — потенциала по законам разбавленных растворов.

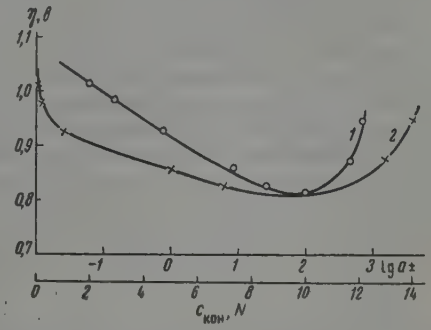


Рис. 4. Зависимость перенапряжения водорода при $i = 10^{-3}$ *а/см*^{2}: *1* — от логарифма средней ионной активности; *2* — от концентрации растворов КОН

В концентрированных растворах наблюдаются заметные отклонения от указанной зависимости перенапряжения от pH: наблюдается резкое возрастание величины перенапряжения при переходе от 10 до 14 *N* раствора КОН, составляющее примерно 0,16 *в*. По уравнению (9) в результате изменения активности $a_\pm$ перенапряжение при таком увеличении концентрации должно было бы, наоборот, снизиться на 46 *мв*. Правда, при этих концентрациях уже может сказываться изменение активности воды, которая, уменьшаясь при увеличении концентрации щелочи, несколько повышает перенапряжения. Приведенные в таблице данные активности воды приводят, однако, к увеличению перенапряжения лишь на 30 *мв*, т. е. даже не могут полностью скомпенсировать снижение перенапряжения, связанное с ростом активности щелочи. Таким образом, изложенными выше соображениями нельзя объяснить уменьшение до нуля значения $(\partial\eta/\partial \lg a_\pm)$ и изменение знака этого коэффициента при концентрациях КОН выше 10 *N*.

Наблюдаемое в концентрированных растворах отклонение экспериментальных данных от закономерности, выраженной уравнением (9), связано, с одной стороны, с упомянутыми выше упрощающими допущениями, принятыми при выводе этого уравнения и справедливыми, вообще говоря, только в сильно разбавленных растворах. С другой стороны, в концентрированных щелочных растворах не исключена возможность появления новых специфических факторов, не учитываемых элементарной теорией строения двойного слоя и сказывающихся на кинетике выделения водорода. В кислых растворах двойной слой состоит из отрицательных зарядов на металле и притянутых к его поверхности ионов водорода со стороны раствора. Электрическое поле двойного слоя сосредоточено между металлом и этими ионами водорода, которые непосредственно испытывают воздействие всего электрического поля, отвечающего величине потенциала в плотной части двойного слоя.

В щелочных растворах в двойном слое со стороны раствора расположены катионы щелочи и все падение потенциала в плотной части двойного слоя сосредоточено между металлом и катионами щелочи, которые не разряжаются. Молекулы же воды, вступающие в электрохимическую реакцию, находятся между этими катионами в двойном слое и испытывают воздействие только части силовых линий поля двойного слоя. Это обстоятельство может быть формально учтено в кинетических уравнениях [например, уравнение (1)], если из общего падения потенциала в плотной части двойного слоя ($\varphi - \psi_1$) вычесть еще некоторую часть его ψ_1', которая не действует на молекулы воды в двойном слое. Чем больше по абсолютной величине ψ_1', тем выше значение перенапряжения. Значение ψ_1', может, по-видимому, изменяться от разных факторов, например, от различной степени гидратации катионов щелочи: чем больше катионы гидратированы, тем большее количество молекул воды они внесут с собой в двойной слой и тем меньше будет ψ_1'. В разбавленных растворах щелочи величина ψ_1', по-видимому, совсем не меняется или меняется лишь слабо с изменением концентрации щелочи. В концентрированных растворах щелочи возможно резкое увеличение ψ_1' как вследствие уменьшающейся гидратации катионов, так и вследствие возможного изменения ориентации ионов и молекул воды в двойном слое.

Резкое увеличение перенапряжения водорода при переходе от 10 до 14 *N* KOH говорит в пользу того, что упомянутый эффект экранирования молекул воды катионами щелочи в двойном слое в концентрированных растворах щелочи приобретает существенное значение.

Выводы

Измерено перенапряжение выделения водорода на чистом цинковом электроде в растворах KOH от 0,1 до 14 *N*. Зависимость перенапряжения от плотности тока имеет в полулогарифмической шкале вид прямых с коэффициентом наклона около 0,12 *в*. При увеличении концентрации щелочи перенапряжение при постоянной плотности тока снижается. Снижение составляет в разбавленных растворах 0,09 — 0,1 *в*, и при средних концентрациях — ~0,06 *в* при увеличении pH на единицу. Такие закономерности согласуются с уравнениями, получающимися из теории замедленного разряда при учете влияния строения двойного слоя. В концентрированных растворах (выше 10 *N*) перенапряжение увеличивается с ростом pH. Это может быть связано с усиливающимся в концентрированных растворах экранирующим действием катионов щелочи на разряжающиеся в двойном слое молекулы воды.

Московский Государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Всесоюзный научно-исследовательский институт
источников тока

Поступила
7.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
2. А. А. Ротянин, Н. П. Федотьев и Ли Ун Сок, Ж. физ. химии, **31**, 1295, 1957.
3. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии **13**, 916, 1939.
4. З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин и Э. А. Мазниченко, Ж. физ. химии, **31**, 2042, 1957.
5. N. Pentland, J. O'M. Bockris a. E. Scheldon, J. Electrocem. Soc., **104**, 182, 1957.
6. H. Harned a. Cook, J. Amer. Chem. Soc., **59**, 496, 1937; B. E. Conway, Electrochemical Data, 1954.
7. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., **A100**, 116, 1932.

HYDROGEN OVERVOLTAGE ON A ZINC ELECTRODE IN ALKALINE SOLUTIONS. EFFECT OF CONCENTRATION OF POTASSIUM HYDROXIDE SOLUTION

Z. A. Iofa, L. V. Komlev and *V. S. Bagotskiĭ* (*Moscow*)

Summary

Hydrogen overvoltage has been measured on a clean zinc electrode in 0.1 — 14*N* KOH solutions. The dependence of the overvoltage on the current density is expressed in a semilogarithmic scale by straight lines with slope of about 0.12*V*. The overvoltage at constant current density falls with increase in alkali concentration, the drop amounting to 0.09—0.1 *V* for dilute and ca. 0.06 *V* for moderate concentrations with increase in pH of 1 unit. The relations are in accord with equations following from the slow discharge theory when account is made of the structure of the electrical double layer. In concentrated solutions (above 10 *N*) the overvoltage increases with increase in pH. This is perhaps due to a screening effect of the alkali cations on the water molecules discharging in the double layer.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

VII. ЖИДКИЕ СПЛАВЫ ЖЕЛЕЗА С СУРЬМОЙ

А. А. Вечер, В. А. Гейдерих и Я. И. Герасимов

В продолжение работ по термодинамике сплавов железа с сурьмой [1, 2] нами были изучены жидкие сплавы Fe — Sb.

Экспериментальная часть

Изучалась электродвижущая сила следующего гальванического элемента:

$$Fe\ (тв)\ |\ Fe^{2+}\ (расплав\ KCl + LiCl)\ |\ Fe - Sb\ (жидкий\ сплав).$$

Прибор (см. рис. 1) представлял собой кварцевый сосуд, к которому был пришлифован колпак из молибденового стекла. В колпаке имелись отверстия для резиновых пробок, через которые проходили токоотводы, и шлиф для кварцевого чехла термопары. На кварцевом чехле были припаяны крючки для подвешивания пробирок, в которые помещались сплав, электролит и электрод сравнения. В приборе помещались четыре такие пробирки.

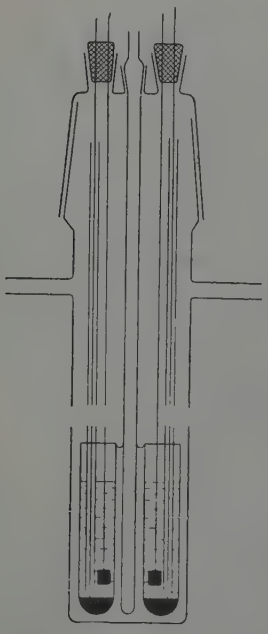


Рис. 1. Прибор для опытов

Порядок проведения опыта следующий. На дно кварцевой пробирки диаметром 15 *мм*, подвешенной к чехлу термопары, помещаются навески железа и сурьмы (общий вес ~10 *г*), подвешивается электрод сравнения (железо, напрессованное на вольфрамовую проволоку диаметром 1,2 *мм*); в пробирку насыпается электролит. Токоотвод сплава изолируется от возможного замыкания тонкой кварцевой трубочкой. Затем колпак надевается на шлиф кварцевого сосуда и сразу же начинается продувание прибора слабым током очищенного натрием аргона под избыточным давлением 20—30 *мм* рт. ст. Такое промывание длится примерно 30—40 час. Затем включается нагрев печи, температура повышается до ~ 900° для получения однородного жидкого сплава, и начинается собственно опыт.

При проведении опыта температура скачками (по 25°) понижается примерно до 550°; затем повышается также скачками по 25°, причем каждая температура выдерживается до установления постоянного значения э. д. с. Если значения э. д. с. элемента при подъеме и понижении температуры совпадают, то результаты опыта можно считать достоверными.

Зависимость э. д. с. от температуры для гомогенных жидких сплавов линейна в пределах ошибок опыта, отклонение отдельных опытных значений э. д. с. для каждого сплава от прямой не превышает 0,5—1%. Сглаженные по прямой экспериментальные результаты приводятся на рис. 2 и в табл. 1.

Расчет термодинамических величин из экспериментальных данных нами уже неоднократно описывался (см., например, [3]). Парциальные мольные термодинамические величины для железа, вычисленные из экспериментальных данных (стандартное состояние — твердое железо), приведены в табл. 1, где даны также температуры ликвидуса для соответствующих сплавов. О способе определения последних будет сказано ниже.

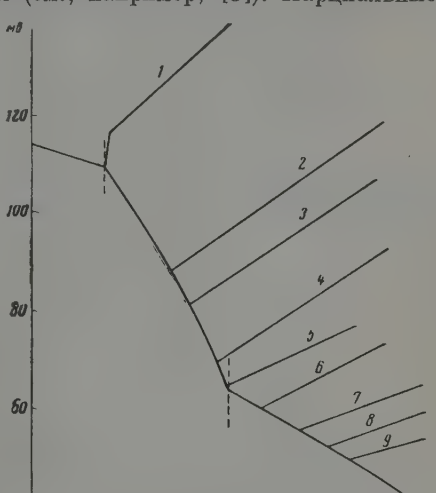


Рис. 2. Зависимость э. д. с. от температуры для жидких сплавов Fe — Sb. Состав сплавов (N_{Fe}): *1*—0,0150; *2*—0,0418; *3*—0,583; *4*—0,0912; *5*—0,115; *6*—0,142; *7*—0,190; *8*—0,213; *9*—0,233. Пунктиром обозначены изломы, соответствующие эвтектической (625°) перитектической (748°) температурам

Рассчитанные указанным способом парциальные мольные величины $\Delta\bar{H}_{Fe}$, $\Delta\bar{S}_{Fe}$ и т. д. представляют собой изменение соответствующей термодинамической величины сплава в результате переноса *г-ат* железа из электрода сравнения в сплав данного постоянного состава.

Чтобы рассчитать термодинамические величины для образования жидкого сплава из жидких компонентов, нужно из вычисленной на основании опытных данных парциальной термодинамической величины вычесть соответствующую термодинамическую величину для процесса плавления *г-ат* железа. При 1125°K устойчиво α-железо, значит, необходимо рассчитать изменение термодинамических функций при образовании жидкого железа из α-железа при 1125°K, учитывая полиморфные превращения железа: Fe(ж)→δ-Fe(т)→γ-Fe(т)→α-Fe(т).

Используя значения температуры, теплоты превращения и теплоемкостей различных модификаций железа, приведенные в [4], мы провели

Таблица 1

Экспериментальные данные для жидких сплавов железа с сурьмой при 1125° K*

N_{Fe}	E, *мв*	$\frac{d\,dT}{}$, *мв/100°*	$t_{ликв.}$, °C	* Fe	** $\lg\gamma_{Fe}$	$\Delta\bar{H}^{**}_{Fe}$, *кал/г-ат*	$\Delta\bar{S}^{изб.}_{Fe}$, *э. е/г-ат*
0,0150	158,2	18,9	627	0,0383	0,407	2510	0,42
0,0418	111,1	14,0	691	0,103	0,392	2140	0,15
0,0583	101,0	13,0	708	0,124	0,328	2090	0,35
0,0912	85,7	12,0	735	0,171	0,273	2270	0,77
0,115	74,6	9,2	746	0,215	0,272	1330	—0,06
0,142	67,8	10,5	779	0,247	0,240	2320	0,96
0,190	58,2	7,4	819	0,301	0,200	1160	0,11
0,213	52,8	7,2	848	0,337	0,199	1300	0,24
0,233	49,0	5,8	868	0,364	0,194	750	—0,23

* 1 *кал*=4,1840 *абс. дж.*

** Стандартное состояние — твердое α-железо.

Используя значения температуры, теплоты превращения и теплоемкостей различных модификаций железа, приведенные в [4], мы провели

соответствующий расчет и получили следующие экстраполированные величины при 1125°K для α-Fe: 2550 *кал/г-ат* для свободной энергии плавления; 5830 *кал/г-ат* для теплоты плавления; 2,91 *э. е./г-ат* для энтропии плавления.

Вычитая из величин табл. 1 соответствующие величины для плавления α-железа, получаем парциальные мольные термодинамические величины железа, для которых стандартным состоянием является уже жидкое железо. При помощи уравнения Гиббса — Дюгема

$$\Delta G = N_{Sb} \int_0^{N_{Fe}/N_{Sb}} \Delta \bar{G}_{Fe}\, d\,\frac{N_{Fe}}{N_{Sb}},$$

где G — любая интегральная величина, G_{Fe} — соответствующая парциальная величина железа, получаем интегральные величины, приведенные в табл. 2 и на рис. 3 и 4. Активность сурьмы a_{Sb} вычисляется графическим интегрированием другого вида уравнения Гиббса — Дюгема:

$$\lg \gamma_{Sb} = -\int_0^{N_{Fe}} \frac{N_{Fe}}{N_{Sb}} d \lg \gamma_{Fe},$$

где γ_i — коэффициент активности i-го компонента.

Из табл. 2 видно, что в сплавах железа с сурьмой существует сильная тенденция к упорядочению, что хорошо согласуется с наличием соединений железа с сурьмой в твердом состоянии (см. рис. 5).

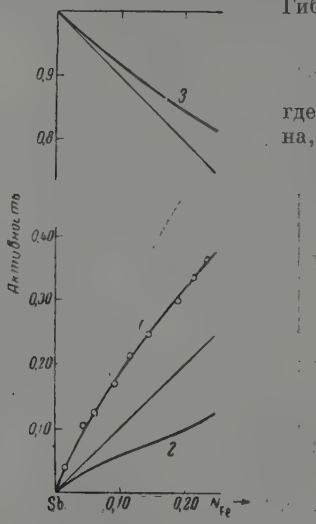


Рис. 3

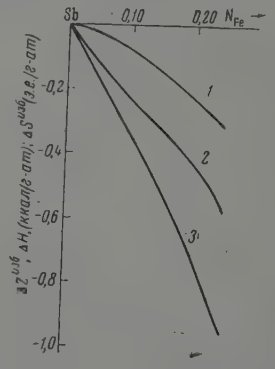


Рис. 4

Рис. 3. Активности компонентов в жидких сплавах Fe — Sb при 1125° K: *1* — активность железа по отношению к твердому α-железу; *2* — активность железа по отношению к жидкому переохлажденному железу; *3* — активность сурьмы по отношению к жидкой сурьме. Точки — экспериментальные данные

Рис. 4. Энергетика образования жидких сплавов Fe — Sb из жидких компонентов при 1125° K: *1* — $\Delta Z^{изб}$; *2* — $\Delta S^{изб}$; *3* — ΔH

Обсуждение результатов

Как отмечалось ранее [5, 6], метод э. д. с. может быть использован как один из методов физико-химического анализа. Действительно, если имеем гомогенный жидкий сплав, то э. д. с. будет соответствовать работе

Таблица 2

Термодинамические характеристики образования жидких сплавов железа с сурьмой из жидких компонентов при 1125°К

N_{Fe}	a_{Fe}	a_{Sb}	$\Delta Z^{изб}$, кал/г-ат	ΔH, кал/г-ат	$\Delta S^{изб}$ э. е./г-ат
0,00	0,0	1,0	0	0	0,0
0,05	0,036	0,956	—26	—177	—0,13
0,10	0,060	0,918	—75	—355	—0,25
0,15	0,081	0,880	—140	—528	—0,35
0,20	0,101	0,841	—219	—735	—0,48
0,25	0,123	0,812	—304	—1005	—0,62

разбавления сплава или изменению химического потенциала металла при переносе его из электрода сравнения в сплав. Но если при охлаждении гомогенного жидкого сплава из него начинает выделяться твердая фаза, то э. д. с. будет соответствовать такой реакции:

$$\underset{\text{жидкая фаза на кривой ликвидуса}}{A\,(Me^{I}_{N_1}\,Me^{II}_{N_2})} + \underset{\text{из электрода сравнения}}{Me^{I}} = \underset{\text{твердая фаза, находящаяся в равновесии с жидкой}}{B\,(Me^{I}_{N_1'}\,Me^{II}_{N_2'})}$$

(N'_i — мольная доля i-го компонента в твердом сплаве).

Поскольку меняется число и характер фаз, то на графиках э. д. с.— температура для данного сплава при температуре ликвидуса должен наблюдаться излом. При этом необходимо иметь в виду следующее: во-первых, э. д. с. для всех сплавов, находящихся в данной двухфазной гетерогенной области, не зависят от состава сплава; во-вторых, если меняется фазовый состав твердого сплава (перитектическая реакция) или он претерпевает какие-либо другие фазовые превращения, то при соответствующих температурах на графиках э. д. с. — температура также будет иметься излом.

Диаграмма состояния [7] системы железо — сурьма приведена на рис. 5. Составы сплавов, с которыми произведены опыты, ограничены пунктирной линией. Как видно из рис. 5, при охлаждении жидких сплавов железо — сурьма в твердую фазу должны выделяться либо соединение $FeSb_2$, либо ε-фаза, которая при дальнейшем охлаждении по перитектической реакции с расплавом дает $FeSb_2$.

На рис. 2 ясно видны изломы кривых э. д. с.— температура, по которым находили температуры кривой ликвидуса для сплавов. Хорошо заметен также и излом, соответствующий перитектической реакции:

$$\varepsilon\text{-фаза} + Sb\ (\text{из расплава}) \rightarrow FeSb_2.$$

На рис. 6 мы сравнили наши данные о кривой плавкости системы железо — сурьма с данными Курнакова и Константинова [8], полученными термическим методом. Общее согласие есть, но данные [8] понижены по сравнению с нашими примерно на 30—40°. Причину такого расхождения можно объяснить следующим. Вышенаписанная перитектическая реакция образования $FeSb_2$ не идет до конца при быстром охлаждении, которое имеет место при термическом анализе, из-за сильных нарушений равновесия (окружение первичных кристаллов ε-фазы кристаллами $FeSb_2$). Поэтому получаемые при быстром охлаждении сплавы состоят из трех фаз: ε, $FeSb_2$ и Sb. Курнаков и Константинов прослеживали эвтектические остановки до значительно меньших содержаний сурьмы, чем это соответствует формуле $FeSb_2$. Как уже отмечалось [2], эта неполнота реакции может быть причиной расхождения в термодинамических данных

для соединения $FeSb_2$, полученных различными методами. В своих опытах мы имеем все время дело со сплавами, находящимися в равновесии, которое может быть хорошо проконтролировано совпадением кривых э. д. с.—

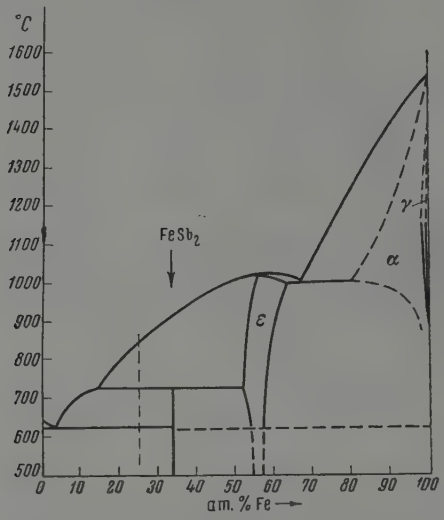


Рис. 5. Диаграмма состояния системы Fe — Sb по [7]

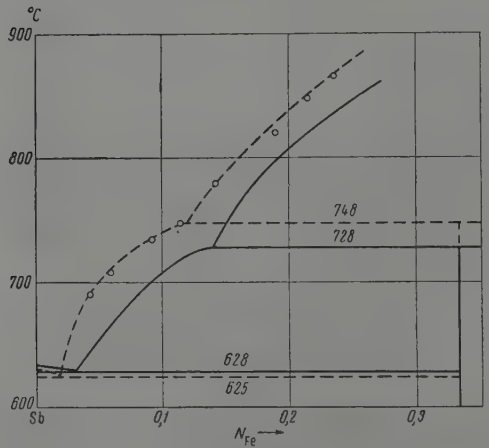


Рис. 6. Часть кривой плавкости системы Fe — Sb; пунктир —наши данные; сплошные линии — данные [8]

температура, полученных при нагревании и при охлаждении данного сплава. Возможно также влияние угольного порошка, которым авторы [8] покрывали сплав и который мог уменьшить содержание свободного железа.

Интересно отметить, что избыточная энтропия и теплота смешения компенсируют друг друга так, что избыточная свободная энергия смешения является сравнительно небольшой величиной (см. табл. 2 и рис. 4).

Сравним термодинамические функции для образования жидкого сплава состава $N_{Fe} = 0{,}25$ из жидких металлов с соответствующими величинами для образования твердого сплава того же состава. Для твердого сплава с $N_{Fe} = 0{,}33$ по нашим данным [1, 2]:

$$^1/_3Fe + {}^2/_3Sb\ (т) = {}^1/_3FeSb_2;\ \Delta Z_1 = -2300 + 0{,}60\,T\ кал/г\text{-}ат. \qquad (1)$$

Гетерогенная смесь твердых фаз с $N_{Fe} = 0{,}25$ состоит из равных чисел молей $FeSb_2$ и Sb:

$$^1/_4Fe + {}^3/_4Sb = {}^1/_4FeSb_2 + {}^1/_4Sb;\ \Delta Z_2, \qquad (2)$$

поэтому ΔZ образования одного *г-ат* такого сплава вычисляется путем умножения указанной выше величины на $^3/_4 = 0{,}75$:

$$\Delta Z_2 = 0{,}75\,\Delta Z_1 = -1728 + 0{,}45\,T\ кал/г\text{-}ат.$$

Нам кажется интересным сравнить полную величину ΔZ_2 для твердого соединения $FeSb_2$, решетка которого, по-видимому, полностью упорядочена и конфигурационный член энтропии отсутствует, как с полной величиной ΔZ(ж), так и с избыточной величиной $\Delta Z^{изб}$ для каждого сплава. Если жидкий сплав близок к регулярному, то

$$\Delta S_{конф} = \Delta S_{ид}$$

Таким образом, можем написать для образования твердого сплава из твердых компонентов при 1125°K (экстраполируя к этой температуре) ΔZ(т) = 1221; ΔH(т) = —1728; ΔS(т) = —0,45. Из сравнения с величинами табл. 2 видим, что образование жидкого сплава из жидких компонентов сопровождается меньшим тепловым эффектом, но бо́льшим изменением избыточной энтропии, чем образование твердого сплава из твердых компонентов.

Таблица 3

Термодинамические величины для образования сплава 0,25 Fe + 0,75 Sb при 1125° K

	ΔZ	$\Delta Z^{изб}$	ΔS	$\Delta S^{изб}$	ΔH	ΔH по квазихимической теории из $\Delta Z_{эксп}$ при $n = 8$
Жидкий сплав	—1560	—304	+0,50	—0,62	—1005	—230
Твердый сплав	—1220		—0,45		—1728	

Для случая, когда твердая фаза представляет собой непрерывный ряд твердых растворов, величина ΔH(ж) — ΔH(т) (ΔH(ж) теплота образования жидкого раствора из чистых жидких компонентов, ΔH(т) — теплота образования твердого раствора из твердых компонентов) была названа [9] энергией несоответствия и связывается с наличием решетки у твердого раствора. Можно предположить, что в этом случае координационное число не меняется существенно при плавлении сплава.

Другое дело, когда компоненты дают соединения между собой. В этом случае плавление может приводить к изменению координационного числа и к изменению характера связи в жидкости. Это должно особенно сказываться на свойствах жидкого сплава, где существенную роль должно играть взаимодействие между разнородными атомами и связанное с этим изменение неконфигурационных факторов образования сплава. Согласно Ориани [9], величину этих неконфигурационных факторов можно грубо оценить, используя квазихимическую теорию растворов Гуггенгейма [10].

По Гуггенгейму избыточная свободная энергия смешения равна

$$\Delta Z^{изб} = \frac{1}{2} n R T \left[(1-x)\ln\frac{\beta+1-2x}{(1-x)(\beta+1)} + x\ln\frac{\beta-1+2x}{x(\beta+1)}\right], \qquad (3)$$

где n — координационное число, x — концентрация в мольных долях, β — некоторый параметр. Теплоту смешения можно найти по формуле

$$\Delta H = \frac{2}{\beta+1} x(1-x)\omega N_A , \qquad (4)$$

где N_A — число Авогадро, ω — обменная энергия. Последнюю можно определить следующим образом. Пусть имеется два чистых металла А и В с одинаковыми координационными числами n. Поменяем местами атом А и атом В, при этом разрушается n А — А-связей и n В — В-связей и образуется 2 n связей А—В. Изменение потенциальной энергии в результате этого процесса принимаем равным 2ω.

Обменная энергия и параметр β связаны следующим соотношением:

$$\beta^2 - (1-2x)^2 = 4x(1-x)\exp\frac{2\omega}{nkT} . \qquad (5)$$

В уравнении (3) имеется только один неизвестный параметр β, в то время как в уравнении (4) их два: β и ω. Расчет ΔH производится следующим образом. По формуле (3), взяв экспериментальную $\Delta Z^{изб}$, вычисляем β, затем при помощи уравнения (5) находим ω, и, подставив β и ω в (4), определяем ΔH. Результат расчета приведен в табл. 3.

Таким образом, результаты квазихимического метода в данном случае расходятся с опытом более чем в четыре раза, и разницу эту, согласно Ориани [11], можно отнести за счет неконфигурационных факторов образования сплава. Это естественно приводит к мысли о том, что при образовании жидкого сплава таких разных по своим свойствам металлов, как железо и сурьма, дело не обходится без существенного изменения строения внешних электронных оболочек атомов. К сожалению, пока нет экспериментальных данных (электропроводность, величина ближнего порядка), которые могли бы дать нам непосредственные сведения о том, как далеко заходит это изменение.

Кроме того, отклонение атомного объема от аддитивности также может внести существенный вклад в энергетику образования сплава [3].

Выводы

1. Методом э. д. с. определены термодинамические свойства жидких сплавов железо — сурьма при 1125°К в пределах концентраций 0—25 ат.% железа.

2. Система дает отрицательные отклонения от идеальных законов, что согласуется с наличием интерметаллических соединений железа с сурьмой.

3. Из анализа зависимости э. д. с. — температура для сплавов различного состава определена кривая плавкости системы Fe — Sb в пределах концентраций 0 — 25 ат.% железа.

Московский Государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
10.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Гейдерих, А. А. Вечер, Я. И. Герасимов, Ж. физ. химии, 34, 2789, 1960.
2. В. А. Гейдерих, Я. И. Герасимов, А. А. Вечер, Докл. АН СССР, 120, 1274, 1958.
3. А. А. Вечер, А. В. Никольская, Я. И. Герасимов, Ж. физ. химии, 31, 1395, 1957.
4. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, Изд. иностр. лит., М., 1954.
5. А. А. Вечер, Я. И. Герасимов, Научн. докл. высш. школы, Химия и хим. технология, № 1, 16, 1959.

6. А. А. Вечер, Автореф. дис. канд. хим. наук, Краснодар, 1958.
7. M. Hansen, R. P. Anderko, Constitution of Binary Alloys, N.-G., 1958.
8. Н. С. Курнаков, Н. С. Константинов, ЖРФХО, 38, 461, 1906.
9. R. A. Oriani, Acta metallurgica, 4, 156, 1956.
10. E. A. Guggenheim, Mixtures, Oxford, 1952.
11. Р. А. Ориани, Успехи химии, 28, 44, 1959.

EMF INVESTIGATION OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BINARY METALLIC SYSTEMS.

VII. LIQUID IRON—ANTIMONY ALLOYS

A. A. Vecher, V. A. Geiderikh and *Ya. I. Gerasimov* (*Moscow*)

Summary

Liquid iron—antimony alloys of the composition 0.015—0.25 at. % iron have been investigated by the emf method. The activities of iron and antimony, ΔZ^{ex}, $\Delta\mu$ and ΔS^{ex} of formation of the liquid alloys from the liquid components have been calculated for 1125° K. Negative deviations from ideal solutions are in accord with the existence of intermetallic compounds of iron and antimony. The results have been compared with the thermodynamic values for the solid alloys [1, 2]. It has been shown that the quasichemical method is inapplicable for the given case. More accurate data have been obtained for the region of the fusibility curve of the Fe — Sb system in the concentration range investigated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

О ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БАРЬЕРАХ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В АЛКАНАХ

Ю. Г. Папулов и В. М. Татевский

В работах [1 — 3] был развит метод представления энергии образования молекулы как суммы энергий попарных взаимодействий атомов. Настоящая работа является непосредственным распространением этого метода на потенциальные барьеры внутреннего вращения вокруг связей С — С в алканах.

Определение потенциальных барьеров внутреннего вращения и разностей энергии поворотных изомеров является одним из основных вопросов в учении о внутреннем вращении атомных групп и поворотной изомерии молекул. Существует довольно обширная литература, относящаяся к этому вопросу (см., например., монографии С. Мидзусимы [4] и М. В. Волькенштейна [5]), поэтому мы не будем давать здесь его обзора.

Цель работы будет заключаться в рассмотрении вопроса о том, каким путем можно рассчитывать потенциальные барьеры внутреннего вращения вокруг связей, если известны экспериментальные данные по потенциальным барьерам некоторых из этих связей.

Метод представления энергии образования молекулы как суммы энергий попарных взаимодействий атомов основывается на постулате, устанавливающем самою возможность разложения энергии образования молекулы на энергии попарных взаимодействий атомов, и на какой-либо классификации попарных взаимодействий. Мы опять примем классификацию Бернштейна, в которой принимается, что попарные взаимодействия атомов А и В (А = С; *В* = С, Н), непосредственно связанных между собой, одинаковы. Точно так же одинаковыми считаются попарные взаимодействия атомов А и В (А = С, Н; В = С, Н), расположенные через один атом в цепи химического действия молекулы. Попарные взаимодействия атомов А и В (А = С, Н; В = С, Н), расположенные через два атома в цепи химического действия в „шахматной" конфигурации молекулы, разделяются на две группы в зависимости от *транс-*(отмеченные ниже индексом *t*) или *гош-* (отмеченные ниже индексом *g*) расположения взаимодействующих атомов. Взаимодействия в одной (*транс-* или *гош-*) группе считаются равными. Будем также рассматривать затененную (или свернутую) конфигурацию молекулы. Попарные взаимодействия атомов А и В (А = = С, Н; В = С, Н), расположенные через два атома в цепи химического действия в такой конфигурации, также разделяются на два вида: близкие (отмеченные ниже индексом′) и далекие (отмеченные индексом″). Попарные взаимодействия каждого данного вида будем считать одинаковыми во всех молекулах. Попарными взаимодействиями атомов, удаленными в цепи химического действия далее чем через два атома, пренебрежем.

Обозначим через ξ_{CC} и ξ_{CH} энергии попарных взаимодействий непосредственно связанных двух атомов С и атомов С и Н соответственно; через η_{CC}, η_{CH} и η_{HH} — энергии попарных взаимодействий двух атомов С, атомов С и Н и двух атомов Н, расположенных в цепи химического действия молекулы через один атом С. Энергии попарных взаимодействий двух атомов С, атомов С и Н и двух атомов Н, расположенных

через два атома С в цепи химического действия и находящихся в *транс*-положении друг относительно друга в «шахматной» конфигурации молекулы, обозначим соответственно через ξ^t_{CC}, ξ^t_{CH}, ξ^t_{HH}; энергии попарных взаимодействий указанных атомов в *гош*-положении «шахматной» конфигурации молекулы — соответственно через ξ^g_{CC}, ξ^g_{CH}, ξ^g_{HH}; энергии попарных взаимодействий указанных атомов (близкие и далекие) в затененной конфигурации молекулы — соответственно через ζ'_{CC}, ζ''_{CC}, ζ'_{CH}, ζ''_{CH}, ζ'_{HH}, ζ''_{HH} (см. рис. 1). Числа взаимодействий ξ_{CC}, ξ_{CH} обозначим соответственно через x_{CC}, x_{CH}; числа взаимодействий η_{CC},

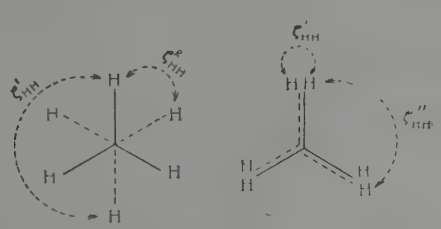


Рис. 1. Шахматная (*а*) и затененная (*б*) конфигурации и виды попарных взаимодействий атомов через два атома в этане в плоскости, перпендикулярной связи С — С

η_{CH}, η_{HH} — соответственно через y_{CC}, y_{CH}, y_{HH}; числа взаимодействий ζ^t_{CC}, ζ^g_{CC}, ζ^t_{CH}, ζ^g_{CH}, ζ^t_{HH}, ζ^g_{HH} — соответственно через z^t_{CC}, z^g_{CC}, z^t_{CH} z^g_{CH}, z^t_{HH}, z^g_{HH}; числа взаимодействий ζ'_{CC}, ζ''_{CC}, ζ'_{CH}, ζ''_{CH}, ζ'_{HH}, ζ''_{HH} — соответственно через z'_{CC}, z''_{CC}, z'_{CH}, z''_{CH}, z'_{HH}, z''_{HH}. Тогда для энергии образования алкана в «шахматной» и затененной конфигурациях соответственно будем иметь

$$E_{C_nH_{2n+2}} = x_{CC}\xi_{CC} + x_{CH}\xi_{CH} + y_{CC}\eta_{CC} + y_{CH}\eta_{CH} + y_{HH}\eta_{HH} + z^t_{CC}\zeta^t_{CC} + z^g_{CC}\zeta^g_{CC} + z^t_{CH}\zeta^t_{CH} + z^g_{CH}\zeta^g_{CH} + z^t_{HH}\zeta^t_{HH} + z^g_{HH}\zeta^g_{HH}, \quad (1)$$

и

$$\tilde{E}_{C_nH_{2n+2}} = x_{CC}\xi_{CC} + x_{CH}\xi_{CH} + y_{CC}\eta_{CC} + y_{CH}\eta_{CH} + y_{HH}\eta_{HH} + z'_{CC}\zeta'_{CC} + z''_{CC}\zeta''_{CC} + z'_{CH}\zeta'_{CH} + z''_{CH}\zeta''_{CH} + z'_{HH}\zeta'_{HH} + z''_{HH}\zeta''_{HH}. \quad (2)$$

Возьмем разность между выражениями (2) и (1)

$$v_{C_nH_{2n+2}} = z'_{CC}\zeta'_{CC} + z''_{CC}\zeta''_{CC} + z'_{CH}\zeta'_{CH} + z''_{CH}\zeta''_{CH} + z'_{HH}\zeta'_{HH} + z''_{HH}\zeta''_{HH} - z^t_{CC}\zeta^t_{CC} - z^g_{CC}\zeta^g_{CC} - z^t_{CH}\zeta^t_{CH} - z^g_{CH}\zeta^g_{CH} - z^t_{HH}\zeta^t_{HH} - z^g_{HH}\zeta^g_{HH}. \quad (3)$$

Очень важно, что *

$$\left.\begin{aligned} z'_{CC} &= z^t_{CC}, & z''_{CC} &= z^g_{CC}, \\ z'_{CH} &= z^t_{CH}, & z''_{CH} &= z^g_{CH}, \\ z'_{HH} &= z^t_{HH}, & z''_{HH} &= z^g_{HH}. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

* Соотношения (4) верны всегда для молекул, содержащих связи $C_1 - C_1$, $C_1 - C_2$, $C_1 - C_3$, $C_1 - C_4$, $C_2 - C_4$, $C_3 - C_4$, $C_4 - C_4$; для молекул, содержащих связи $C_2 - C_2$, $C_2 - C_3$, $C_3 - C_3$ (4) выполняются только при определенном выборе затененной и «шахматной» конфигураций.

Принимая последнее во внимание, вместо (3) получим

$$v_{C_nH_{2n+2}} = z^{**}_{CC}\zeta^{**}_{CC} + z^{**}_{CC}\zeta^{**}_{CC} + z^{*}_{CH}\zeta^{*}_{CH} + z^{**}_{CH}\zeta^{**}_{CH} + z^{*}_{HH}\zeta^{*}_{HH} + z^{**}_{HH}\zeta^{**}_{HH},$$

где

$$\left.\begin{aligned}
\zeta^{*}_{CC} &= \zeta'_{CC} - \zeta^{t}_{CC}, & \zeta^{**}_{CC} &= \zeta''_{CC} - \zeta^{g}_{CC},\\
\zeta^{*}_{CH} &= \zeta'_{CH} - \zeta^{t}_{CH}, & \zeta^{**}_{CH} &= \zeta''_{CH} - \zeta^{g}_{CH},\\
\zeta^{*}_{HH} &= \zeta'_{HH} - \zeta^{t}_{HH}, & \zeta^{**}_{HH} &= \zeta''_{HH} - \zeta^{g}_{HH},\\
z^{*}_{CC} &= z'_{CC} = z^{t}_{CC}, & z^{**}_{CC} &= z''_{CC} = z^{g}_{CC},\\
z^{*}_{CH} &= z'_{CH} = z^{t}_{CH}, & z^{**}_{CH} &= z''_{CH} = z^{g}_{CH},\\
z^{*}_{HH} &= z'_{HH} = z^{t}_{HH}, & z^{**}_{HH} &= z''_{HH} = z^{g}_{HH}.
\end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Обозначим далее через n_{ij} числа связей $C_i - C_j$, получающихся с учетом ближайшего окружения вокруг связи C — C ($i, j = 1, 2, 3, 4$; $i \leqslant j$. Эти индексы указывают на первичность, вторичность, третичность или четвертичность атома углерода). Для связей $C_2 - C_2$, $C_2 - C_3$ и $C_3 - C_3$, для которых ближайшее окружение из атомов может находиться в двух различных устойчивых «шахматных» положениях (поворотные изомеры, см. рис. 2), обозначим средние числа связей для первых пово-

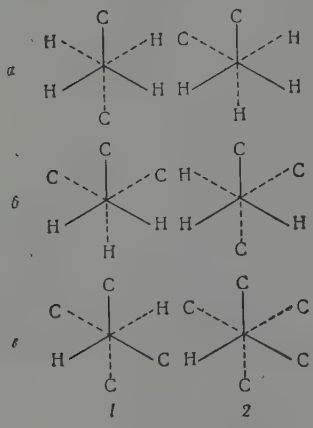


Рис. 2. Поворотные изомеры внутреннего вращения: *а* — вокруг связи $C_2 - C_2$; *б* — вокруг связи $C_2 - C_3$; *в* — вокруг связи $C_3 - C_3$

ротных изомеров через $n^{(1)}_{22}$, $n^{(1)}_{23}$, $n^{(1)}_{33}$, для вторых — через $n^{(2)}_{22}$, $n^{(2)}_{23}$, $n^{(2)}_{33}$. Тогда, связывая числа взаимодействий z^{*}_{CC}, z^{**}_{CC}, z^{*}_{CH}, z^{**}_{CH}, z^{**}_{HH}, z^{**}_{HH} с числами связей n_{ij}, получим

$$\left.\begin{aligned}
z^{*}_{CC} &= \frac{1}{3}\sum_{i,j\neq 2,3}(i-1)(j-1)n_{ij} + n^{(1)}_{22} + n^{(2)}_{23} + 2n^{(1)}_{33} + n^{(2)}_{33},\\
z^{**}_{CC} &= \frac{2}{3}\sum_{i,j\neq 2,3}(i-1)(j-1)n_{ij} + n^{(2)}_{22} + 2n^{(1)}_{23} + n^{(2)}_{23} + 2n^{(1)}_{33} + 3n^{(2)}_{33},\\
z^{*}_{CH} &= \frac{1}{3}\sum_{i,j\neq 2,3}[(4-i)(j-1) + (4-j)(i-1)]n_{ij} +\\
&\quad + 2n^{(2)}_{22} + 3n^{(1)}_{23} + n^{(2)}_{23} + 2n^{(2)}_{33},\\
z^{**}_{CH} &= \frac{2}{3}\sum_{i,j\neq 2,3}[(4-i)(j-1) + (4-j)(i-1)]n_{ij} +\\
&\quad + 4n^{(1)}_{22} + 2n^{(2)}_{22} + 2n^{(1)}_{23} + 4n^{(2)}_{33} + 4n^{(1)}_{33} + 2n^{(2)}_{33},\\
z^{*}_{HH} &= \frac{1}{3}\sum_{i,j\neq 2,3}(4-i)(4-j)n_{ij} + 2n^{(1)}_{22} + n^{(2)}_{22} + n^{(2)}_{23} + n^{(1)}_{33},\\
z^{**}_{HH} &= \frac{2}{3}\sum_{i,j\neq 2,3}(4-i)(4-j)n_{ij} + 2n^{(1)}_{22} + 3n^{(2)}_{22} + 2n^{(1)}_{23} +\\
&\quad + n^{(2)}_{23} + n^{(2)}_{33}.
\end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

Используя эти соотношения, приведем выражение (5) к виду

$$v_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{\substack{i,j=1,\,i\leqslant j\\ i,j\neq 2,3}}^{4} n_{ij}v_{ij} + \sum_{i,j=2,\,i\leqslant j}^{3} n_{ij}^{(1)}v_{ij}^{(1)} + \sum_{i,j=2,\,i\leqslant j}^{3} n_{ij}^{(2)}v_{ij}^{(2)} =$$

$$= \sum_{i,j\neq 2,3} n_{ij}v_{ij} + \sum_{\alpha=1}^{2}\sum_{i,j=2,i\leqslant j}^{3} n_{ij}^{(\alpha)}v_{ij}^{(\alpha)}, \qquad (8)$$

где

$$\left.\begin{aligned} v_{ij} &= (i-1)(j-1)\sigma^* + [(4-i)(j-1) + (4-j)(i-1)]\pi^* + \\ &\quad + (4-i)(4-j)\theta^* \ (i,j=1,2,3,4;\ i,j\neq 2,3;\ i\leqslant j),\\ v_{ij}^{(\alpha)} &= (i-1)(j-1)\sigma^* + [(4-i)(j-1) + (4-j)(i-1)]\pi^* + \\ &\quad + (4-i)(4-j)\theta^* + (-1)^{-1+\alpha+i+j}(3-\alpha)f^* \\ &\quad (\alpha=1,2;\ i,j=2,3;\ i\leqslant j); \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

здесь

$$\left.\begin{aligned} \sigma^* &= \frac{1}{3}(\zeta_{CC}^* + 2\zeta_{CC}^{**}),\\ \pi^* &= \frac{1}{3}(\zeta_{CH}^* + 2\zeta_{CH}^{**}),\\ \theta^* &= \frac{1}{3}(\zeta_{HH}^* + 2\zeta_{HH}^{**}),\\ f^* &= \frac{1}{3}(\zeta_{CC}^* - \zeta_{CC}^{**} - 2\zeta_{CH}^* + 2\zeta_{CH}^{**} + \zeta_{HH}^* - \zeta_{HH}^{**}). \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

Таким образом, разность $v_{C_nH_{2n+2}}$ может быть представлена в виде линейной комбинации потенциальных барьеров отдельных химических связей, т. е. величин v_{ij} и $v_{ij}^{(\alpha)}$, которые, в свою очередь, являются линейными комбинациями четырех величин $\sigma^*, \pi^*, \theta^*, f^*$.

Очевидно, эти величины линейно-независимы. Выражая $\sigma^*, \pi^*, \theta^*, f^*$ в (9) через v_{11}, v_{12}, $v_{22}^{(1)}$, v_{24}, а потом подставляя получающиеся выражения в оставшиеся уравнения в (9), получим

$$\left.\begin{aligned} v_{11} &= v_{11}\\ v_{12} &= v_{12},\\ v_{13} &= -v_{11} + 2v_{12},\\ v_{14} &= -2v_{11} + 3v_{12},\\ v_{22}^{(1)} &= v_{22}^{(1)},\\ v_{22}^{(2)} &= v_{12} - \frac{1}{2}v_{22}^{(1)} + \frac{1}{2}v_{24},\\ v_{23}^{(1)} &= v_{12} - v_{12} + v_{24},\\ v_{23}^{(2)} &= \frac{1}{2}v_{22}^{(1)} + \frac{1}{2}v_{24},\\ v_{24} &= v_{24},\\ v_{33}^{(1)} &= v_{11} - 2v_{12} + v_{22}^{(1)} + v_{24},\\ v_{33}^{(2)} &= v_{11} - v_{12} - \frac{1}{2}v_{22}^{(1)} + \frac{3}{2}v_{24},\\ v_{34} &= 2v_{11} - 3v_{12} + v_{24},\\ v_{44} &= 4v_{11} - 6v_{12} + 3v_{24}. \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

Это и есть те соотношения между потенциальными барьерами связей, которые мы хотели получить.

Таким образом, для расчета потенциальных барьеров внутреннего вращения вокруг связей C — C отдельных видов в алканах достаточно знать четыре исходные величины.

Таблица 1

Численные значения величин потенциальных барьеров (*ккал/моль*) внутреннего вращения вокруг связей С — С отдельных видов

v_{ij}	Опыт	Вычислено по методу наим. кв. по ур. (9)	v_{ij}	Опыт	Вычислено по методу наим. кв. по ур. (9)
v_{11}	2,75	2,88	$v_{23}^{(2)}$	7,15	6,43
v_{12}	3,40	3,42	v_{24}	—	5,16
v_{13}	3,90	3,96	$v_{33}^{(1)}$	9,62	8,90
v_{14}	4,40	4,50	$v_{33}^{(2)}$	4,35	3,35
$v_{22}^{(1)}$	7,86	7,70	v_{34}	—	5,82
$v_{22}^{(2)}$	2,65	2,15	v_{44}	6,50	6,48
$v_{23}^{(1)}$	1,41	0,88			

Некоторые из уравнений (11) были ранее найдены Ито [6].

Численные данные расчета приведены в табл. 1. В первом столбце приведены обозначения величин потенциальных барьеров связей С — С отдельных видов; во втором — экспериментальные (или рассчитанные другими способами *) данные, взятые из монографии М. В. Волькенш-

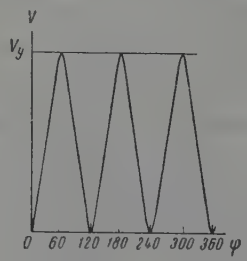


Рис. 3

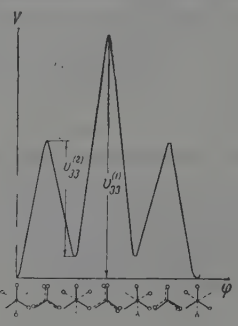


Рис. 4

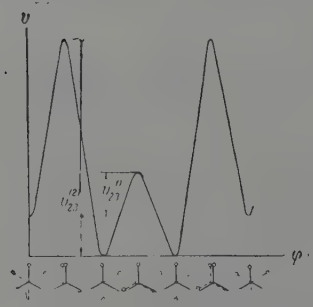


Рис. 5

Рис. 3. Вид потенциальной энергии внутреннего вращения для связей $C_1 — C_1$, $C_1 — C_2$, $C_1 — C_3$, $C_1 — C_4$, $C_2 — C_4$, $C_3 — C_4$ и $C_4 — C_4$

Рис. 4. Потенциальная энергия внутреннего вращения для связей $C_2 — C_2$ (внизу) и $C_3 — C_3$ (вверху). Точками под кривыми на проекциях изображены атомы углерода

Рис. 5. Потенциальная энергия внутреннего вращения для связи $C_2 — C_3$. Точками под кривой на проекциях изображены атомы углерода

* Данные по $v_{22}^{(1)}$, $v_{22}^{(2)}$, $v_{23}^{(1)}$, $v_{23}^{(2)}$, $v_{33}^{(1)}$, $v_{33}^{(2)}$ взяты по данным расчета Тан О-чина. В работе последнего вторые потенциальные барьеры (максимумы) приведены относительно первых (самых низких) минимумов на кривой потенциальной энергии. В табл. 1 приведены вторые потенциальные барьеры, пересчитанные относительно вторых (более высоких) минимумов (см. рис. 4 и 5).

тейна [5]. В третьем столбце приведены численные значения величин потенциальных барьеров, рассчитанные по значениям величин $\sigma^* = 0{,}72$, $\pi^* = 0{,}50$, $\theta^* = 0{,}32$, $f^* = 1{,}85$, которые были вычислены методом наименьших квадратов Гаусса по уравнениям (9) из данных второго столбца. Видим, что согласие рассчитанных величин с экспериментальными хорошее. Вид кривых потенциальной энергии и потенциальные барьеры связей $C_1 - C_1$, $C_1 - C_2$, $C_1 - C_3$, $C_1 - C_4$, $C_2 - C_4$, $C_3 - C_4$, $C_4 - C_4$ показаны на рис. 3, для связей $C_2 - C_2$ и $C_3 - C_3$ — на рис. 4, для связи $C_2 - C_3$ — на рис. 5.

Заметим, что если в видах связей $C_i - C_j$ ближайшие атомы углерода, окружающие связь C — C данного вида, заменить на некоторые одновалетные атомы X (X = F, Cl, ...), то получатся X-замещенные этаны. Тогда вид уравнений (11) не изменится, хотя численные значения величин, входящих в них, станут другими. Таким путем были рассчитаны потенциальные барьеры хлорпроизводных этана. Численные данные приведены в табл. 2. Экспериментальные данные также взяты из монографии

Таблица 2

Численные значения величин потенциальных барьеров (*ккалмоль*) внутреннего вращения в хлорзамещенных этана

$v_{CH_m Cl_{3-m} - CH_{m'} Cl_{3-m'}}$	Опыт	Вычислено по методу наим. кв.	$v_{CH_m Cl_{3-m} - CH_{m'} Cl_{3-m'}}$	Опыт	Вычислено по методу наим. кв.
$v_{H_3C-CH_3}$	2,75 3,10±0,45	3,54	$v^{(1)}_{ClH_2C-CHCl_2}$	0,66	1,41
$v_{H_3C-CH_2Cl}$	4,47 3,40	3,12	$v^{(2)}_{ClH_2C-CHCl_2}$	6,05	5,96
$v_{H_3C-CHCl_3}$	3,75	2,70	$v_{ClH_2C-CCl_3}$	—	5,10
$v_{H_3C-Cl_3}$	3,00 2,91	2,28	$v^{(1)}_{Cl_2HC-CHCl_2}$	8,16	9,21
$v^{(1)}_{ClH_2C-CH_2Cl}$	6,68	6,81	$v^{(2)}_{Cl_2HC-CHCl_2}$	3,42	4,66
$v^{(2)}_{ClH_2C-CH_2Cl}$	1,95	2,26	$v_{Cl_2HC-CCl_3}$	—	7,92
			$v_{Cl_3C-CCl_3}$	12,0	10,74

М. В. Волькенштейна [5]. Согласие с экспериментом несколько хуже, чем для алканов, но вполне удовлетворительное.

В заключение отметим, что описанный подход к изучению потенциальных барьеров являтся более общим. Можно показать, что он справедлив для X-, Y-.. замещенных алканов (X = F, Cl,... Y = O, S,...) и вообще для соединений с тетраэдрической системой валентностей, образуемой некоторым атомом A (A = C, Si, Ge,..). Дело в конечном счете сводится к исследованию систем линейных уравнений вида(9), хотя соответствующие выкладки становятся более громоздкими.

Выводы

1. Получены соотношения, связывающие величиьы потенциальных барьеров внутреннего вращения вокруг связей C — C отдельных видов в алканах. Произведены расчеты в хорошем согласии с опытом.

2. Рассчитаны потенциальные барьеры Cl-производных этана во вполне удовлетворительном согласии с опытом.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
15.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. H. I. Bernstein, J. Chem. Phys., 20, 263, 1952.
2. В. М. Татевский и Ю. Г. Папулов, Ж. физ. химии, 34 489, 1960.
3 Ю. Г. Папулов и В. М. Татевский, Вестн. Московск. ун-та, № 5, 13 (1960).
4. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, Изд. иностр. лит., М., 1957.
5. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей М.— Л., 1959.
6. K. Jto, J. Amer, Chem. Soc., 75, 2430, 1953.

POTENTIAL BARRIERS OF INTERNAL ROTATION IN ALKANES

Yu. G. Papulov and *V. M. Tatevskiĭ* *(Moscow)*

Summary

An expression has been derived, correlating the potential barriers of internal rotation around various types of C — C bonds in alkanes. The calculations are in good agreement with experiment. The potential barriers calculated for the Cl-derivatives of ethane accord well with the experimental values.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 6

ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ ПЕРЕКИСЕЙ И КАРБОНИЛОВ ПЛАТИНЫ

Н. А. Шишаков и Н. К. Андрущенко

Изучение строения перекисей и карбонилов платины представляет интерес для выяснения механизма элементарного акта при катализе, о чем до настоящего времени было очень мало известно.

Платина распылялась в атмосфере окиси углерода при давлении около 0,1 *мм* рт. ст., причем на стенках колбы имело место образование коричневого осадка. В других случаях она распылялась в вакууме и после этого в реакционный сосуд впускалась небольшими количествами окись углерода.

Электронографическое исследование коричневого осадка подтвердило наше предположение об образовании кристаллических продуктов, в чем можно убедиться из рассмотрения рис. 1 и табл. 1. Очевидно, эти кристаллы принадлежат к кубической системе, причем период решетки составляет 6,16 Å. Наличие же отражений только с четной суммой индексов показывает, что решетка объемноцентрированная. Очень важной характеристикой осадка является наличие в нем достаточно сильно выраженной ориентировки кристаллов (грань куба параллельна поверхности стеклянного подслоя).

В другом опыте, проведенном примерно при таких же условиях, был получен сходный продукт, но с другими кристаллографическими характе-

Таблица 1

Результат обработки электронограммы от стеклянной пластинки, на которую был конденсирован в атмосфере CO слой платины.

Здесь δ означает азимут середины дуги, отсчитанный от линии симметрии электронограммы, I — интенсивность, d — межплоскостное расстояние, a — период решетки, hkl — индексы отражений

$\delta°_{эксп}$	$I_{эксп}$	d	a	hkl	$\delta_{вых}$	$I_{лит}$ для Pt_3O_8
60	6	4,34	6,12	011	45°	3
0	10	3,08	6,16	002	0°	8
60	6	2,50	6,12	112,121	35°16′,65°55′	3
60	10	2,17	6,17	022	45°	11
0	2	1,967	6,22	013	18°26′	3
50	4	1,765	6,11	222	54°44′	6
50	2	1,666	6,23	123,132	36°42′,57°41′	3
0	6	1,540	6,16	004	0°	4
	2	1,445	6,13	033,411,114	45°,75°32′,19°30′	2
40	4	1,364	6,10	024,042	26°34′,63°26′	5
40	8	1,263	6,19	224,242	35°16′,65°55′	11
	2	1,121	6,14	125,152	24°06′,68°35′	2
50	2	1,025	6,15	244,006	48°11′,0°	10
0	10	0,984	6,22	026	18°26′	9
30	6	0,828	6,20	246,264	36°42′,57°41′	
	2	0,727	6,17	066	45°	
	2	0,667	6,11	248,284	29°13′,64°07′	
	4	0,600	6,12	0210,0102	11°18′,78°41′	
	1	0,561	6,15	2410,1024	24°06′,68°35′	
Среднее			6,16±1%			

Примечание. Длина дуг составляет примерно 50—60°.

Таблица 2

Результат обработки второй электронограммы от стеклянной пластинки, на которую был конденсирован в атмосфере CO слой платины

(вероятно, при несколько изменившихся условиях). Обозначения прежние

δ°,	I	d	hkl	a	δ°,	I	d	hkl	a
60	4	3,47	111	6,01	60	3	1,008	442	6,05
0	10	3,05	200	6,10		4	0,954	620	6,04
60	10	2,15	220	6,10		3	0,906	622	6,01
	4	1,81	311	6,01		2	0,833	640	6,01
60	4	1,74	222	6,01		2	0,805	642	6,04
0	3	1,52	400	6,07	0	2	0,730	820	6,03
	10	1,36	420	6,08		2	0,658	842	6,03
	8	1,216	422	6,01		1	0,595	1020	6,07
	1	1,157	333	6,01					
	1	1,068	440	6,04	Среднее				6,04 Å

ристиками. Как показывает электронограмма рис. 2 и табл. 2, в данном случае также получились кристаллы кубической системы, но уже с константой $a = 6{,}04$ Å и с совершенно иным распределением интенсивностей,

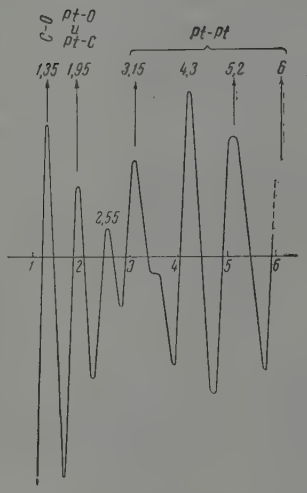


Рис. 3

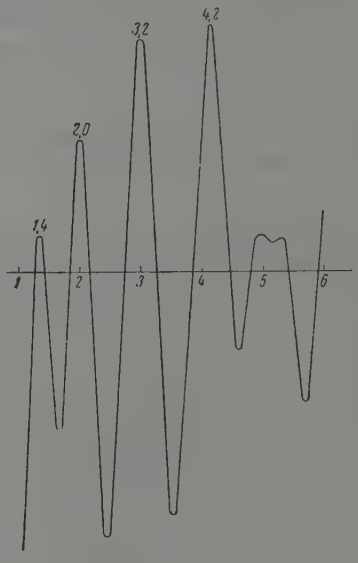


Рис. 4

Рис. 3. Кривая радиального распределения, полученная по электронограмме рис. 1

Рис. 4. Кривая радиального распределения, полученная по электронограмме рис. 2

указывающим, что в данном случае решетка уже не объемноцентрированная, а гранецентрированная. Здесь также хорошо заметна тенденция к ориентировке кристаллов гранью куба параллельно поверхности подслоя.

Найденные периоды обеих решеток близки к периоду известной кубической решетки Pt_3O_4, которой, как оказалось впоследствии [1], в действительности свойственна формула Pt_3O_8, поскольку при шести атомах платины в ячейке, расположенных в серединах ребер и в центрах граней,

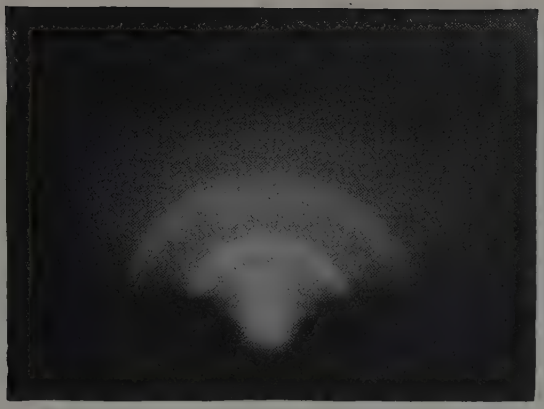


Рис. 1. Электронограмма от объемноцентрированной решетки карбонила платины

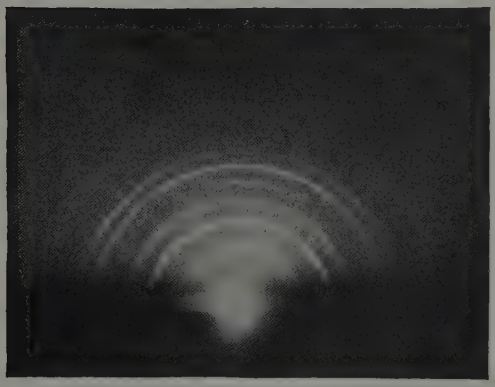


Рис. 2. Электронограмма от гранецентрированной решетки карбонила платины

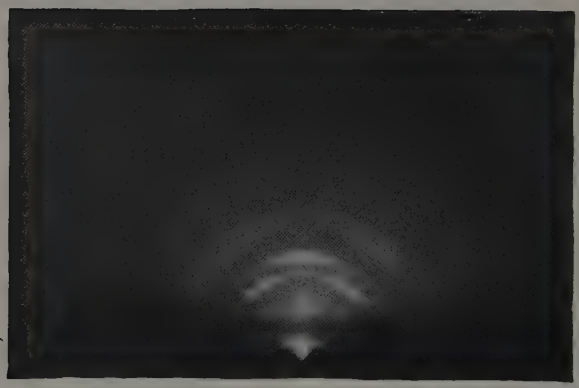


Рис. 5. Электронограмма от смеси гранецентрированной (дуги) и примитивной (точки) решеток карбонила платины

Рис. 6. Электронограмма от дезориентированных кристаллов примитивной решетки карбонила платины с примесью других фаз

в восьми октантах ячейки находится не атомарный ион кислорода, а перекисная группа O_2^- (или, менее вероятно, O_2^{--}). Наоборот, отличие периодов обнаруженных здесь решеток на 1 и 3% от периода решетки перекиси (6,226 Å) приводит к заключению, что в данном случае при сходном расположении катионов в ячейке имеется различие в природе анионов. Предполагаем, что в обе решетки входит ион карбонильной группы CO и что большие оси этого иона располагаются точно вдоль пространственной диагонали куба (иначе симметрия решетки не была бы кубической).

Построенные на основании обеих электронограмм по известному методу [2] кривые радиального распределения (рис. 3 и 4) хорошо подтверждают, что в решетке действительно имеются межатомные расстояния металл — металл, вытекающие из рассмотрения самих структур (табл. 3). Кроме того на кривых отчетливо обнаруживается максимум около 2 Å, соответствующий расстоянию Me — O и Me — C, а также максимум 1,4 Å, соответствующий расстоянию C — O в карбонильной группе. В кетонах и альдегидах это расстояние равно 1,21 Å, а в эфирах 1,42 Å. Расстояние 2 Å подтверждает высказанные соображения о расположении карбонильной группы в ячейке.

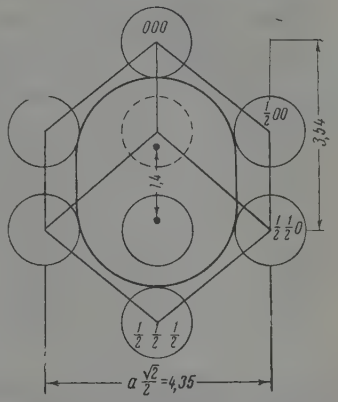


Рис. 7. Проекция части ячейки карбонила на плоскость (112)

Первому карбонилу платины можно по аналогии с перекисью Pt_3O_8 приписать состав $Pt_3(CO)_4$ или $HPt_3(CO)_4$, так как вершина и центр ячейки также могли бы оказаться занятыми водородом.

Структура и химический состав гранецентрированного карбонила могут быть выяснены из рассмотрения интенсивностей рассеяния (табл. 2).

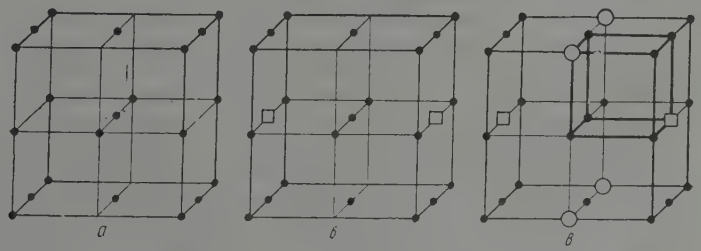


Рис. 8. Схема превращений решеток карбонилов: *а* — объемноцентрированная, *б* — гранецентрированная, *в* — примитивная решетки

Если бы в решетке находились кроме легких атомов, мало влияющих на интенсивности рассеиваемых лучей, только атомы платины, то, в зависимости от возможного их числа в ячейке: 4,6 или 8, мы имели бы в первом случае интенсивности, характерные для решетки металлической платины, во втором — такую же картину, как для Pt_3O_8, и в третьем — отражения только с четными индексами, что эквивалентно отражениям от примитивной решетки с периодом, уменьшенным вдвое. Ничего подобного во втором опыте на наблюдается.

Распределение интенсивностей на второй дифракционной картине примерно таково же, как и в случае гранецентрированных решеток типа

NaCl, где порядковый номер Z атомов одного сорта примерно вдвое меньше, чем атомов второго сорта (например, NaCl, или CaO, где отражения с нечетными индексами являются слабыми, но не KCl или MgO, где они исчезают совсем, и не NaJ или BaO, где они делаются наиболее сильными).

Объяснить наблюдавшееся нами явление можно было бы тем, что кроме атомов платины ($Z = 78$) в решетку входят атомы молибдена ($Z = 42$), которые могли бы возникать за счет улетучивания MoO_3 с поверхности молибденовых вводов.

Таблица 3

Межатомные расстояния в решетках карбонилов

r	1	2
a	6,17	6,04
$\frac{\sqrt{3}}{2}a$	5,35	5,22
$\frac{\sqrt{2}}{2}a$	4,36	4,26
$\frac{1}{2}a$	3,08	3,02

Если предположить, что атомы молибдена занимают все правильные положения $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}00;\ 0\frac{1}{2}0;\ 00\frac{1}{2}\right)$ при положениях атомов платины $\left(000\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}0;\ \frac{1}{2}0\frac{1}{2};\ 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$, то состав ячейки будет $Pt_4Mo_4(CO)_8$. В таком случае, как показывает табл. 4, вычисленное распределение интенсивностей будет находиться в хорошем согласии с экспериментально наблюденным распределением (некоторое разногласие для первой и для четвертой линий могло произойти за счет искажения интенсивностей вследствие ориентировки кристаллов). Однако это предположение привело бы к необходи-

Таблица 4

Сравнительные данные по интенсивностям отражений гранецентрированной решетки карбонила платины:

1 — экспериментальные данные; 2 — теоретические данные для решетки с одинаковыми количествами атомов платины и молибдена; 3 — теоретические данные для дефектной решетки с атомами только одной платины. Остальные обозначения прежние

d	hkl	I			d	hkl	I		
		1	2	3			1	2	3
3,47	111	4	1	1	1,008	600,442	3	5	13
3,05	200	10	10	6	0,954	620	4	4	9
2,15	220	10	11	10	0,917	533		1	1
1,81	311	4	1	2	0,906	622	3	3	9
1,74	222	4	5	6	0,868	444		1	3
1,52	400	3	3	4	0,846	711,551		1	2
1,39	331		1	2	0,833	640	2	3	8
1,36	420	10	8	14	0,805	642	2	4	15
1,216	422	8	7	12	0,786	731,553		1	2
1,157	511	1	1	2	0,762	800		1	2
1,068	440	1	2	5	0,749	733		0,1	1
1,021	531		1	2	0,731	644,820	2	3	14

мости формулировки добавочных гипотез, например для объяснения причин, почему число атомов платины равно числу атомов молибдена, почему те и другие распределяются не статистически, а упорядоченным образом, и т. д.

Поэтому более приемлемым представляется предположение, что в ослаблении интенсивностей отражений с нечетными индексами играли роль атомы не молибдена, а добавочные атомы платины, занимавшие, скажем, половину из доступных для них положений и распределенные по этим положениям статистическим образом. Как видно из табл. 4 (столбец 3),

согласие между экспериментальными и теоретическими данными остается практически столь же хорошим, как и в случае с молибденом.

Следствием этой второй гипотезы является признание, что атомы платины второго сорта могут занимать переменное число вакантных мест и что, в частности, все восемь положений в ячейке могут оказаться занятыми. Но такая ячейка, если не рассматривать в ней положение легких атомов, может быть сведена к примитивной ячейке с вдвое меньшим периодом. Оказывается, что в различных опытах такое положение действительно имеет место*.

В одном опыте объект, содержащий какое-то количество окиси углерода, нагревался на воздухе в течение 50 час. при 100°. Как показывает полученная с него электронограмма (рис. 5), и в этом случае обнаруживается гранецентрированная решетка (сравни рис. 2), но, кроме того, на электронограмме имеются два резких пятна, указывающих на существование примитивной решетки с периодом ~ 3 Å и со строгой ориентировкой кристаллов осью [100] нормально к поверхности стеклянной пластинки.

Чтобы ослабить картину от гранецентрированной решетки и усилить картину от решетки примитивной, тот же объект нагревался в указанных условиях еще 30 час. Однако изменения пошли еще дальше, и все ориентировки полностью исчезли. Тем не менее, как показывает рис. 6, резко меняется также и тип решетки, причем отношение квадратов радиусов полуколец оказывается равным отношению целых чисел 1 : 2 : 3 : 4: ..., которое является характерным для примитивной решетки. И здесь период решетки оказывается близким к 3 Å.

Недостатком этих двух опытов является невозможность определить, входил ли в решетку ион карбонила или перекисный ион. Но это не меняет нашего заключения о симметрии решеток и о постепенности перехода одних из них в другие, так как в силу изоморфизма перекисей и карбонилов платины одинаковым должен быть и характер их превращений.

Обращаясь к рассмотрению механизма образования карбонилов платины, отметим сначала, что первоначальная реакция между платиной и окисью углерода может происходить как в газовой фазе, так и на поверхности после осаждения атомов металла. За такой первичной стадией должна следовать окончательная кристаллизация, которая оказывается возможной благодаря тому, что в наших опытах с распылением платины образование тонкого слоя происходило чрезвычайно медленно (5—6 час.).

Для суждения о самом механизме начальной кристаллизации и последующих превращений следует использовать в первую очередь факты ориентировки кристаллов плоскостями куба параллельно подслою. Особенно ясно выражена эта тенденция у очень тонких осадков.

Несомненно, причиной такой строгой ориентировки является влияние подслоя, характер которого можно представить себе следующим образом. Если давление окиси углерода очень мало, то поверхность подслоя должна состоять из атомов металла. При большом же давлении окиси углерода (в наших опытах 0,1 *мм* рт. ст.) любой участок поверхности должен быть покрыт хемосорбированным слоем CO, который должен иметь упорядоченное расположение, подобно упорядоченному расположению кислорода в начальные моменты хемосорбции. Как было выяснено ранее [1], расположение атомов металла на эту упорядоченность влияния не оказывает, ибо при поверхностном окислении не кислород приспособляется к металлу, а поверхностные слои металла при переходе в ионное состояние приспособляются к хемосорбированному кислороду. С этой точки зрения первой стадией образования кристаллов карбонилов следует считать образование слоя молекул, параллельного поверхности подслоя.

* Весьма возможно также, что эта гранецентрированная решетка имеет тип NaCl, как и известные перекиси NaO_2 и KO_2 с кубической решеткой. Однако отсюда следовало бы заключение о вращающемся молекулярном ионе, которое пока не может быть непосредственно доказано.

Следующая стадия должна тогда заключаться в приспособлении к этому слою новых конденсированных атомов металла и готовых карбонильных молекул. Эта стадия, в зависимости от условий, может протекать различным образом, но конечная стадия должна сводиться к образованию структур с координационными числами 8 и 8, а промежуточные стадии — в ползании атомов металла, в приспособлении их к карбонильным группам, к изменению ориентировки последних, в дальнейшей адсорбции и т. д.

Для иллюстрации характера химического взаимодействия лучше всего было бы исходить из рассмотрения особенностей структуры. Для этого небольшая ее часть представлена в виде проекции на плоскость (112) на рис. 7, из которого видно, что атомы металла присоединяются к определенному месту молекулы CO, может быть, в силу направленности связей атомов углерода и кислорода.

Происходящие при этом изменения в симметрии решетки представлены на рис. 8, где для простоты опущены изображения молекулярных анионов, находящихся по одному в каждом из восьми октантов ячейки. Из рис. 1 видно, что решетка является объемноцентрированной, но с двумя добавочными атомами в срединах ребер и двумя добавочными атомами в центрах граней ячейки. Интенсивности рассеянных лучей такой решеткой хорошо известны из работ [1, 3] и из табл. 1. При добавлении седьмого атома в ячейку решетка становится ближе к гранецентрированной, чем к объемноцентрированной, что и сказывается на возникновении такого распределения интенсивностей, которое наблюдалось в нашем втором опыте (табл. 2). При окончательном заполнении ячейки катионами (рис. 8) получается примитивная решетка со свойственным ей одной распределением интенсивностей (рис. 5 и 6).

Изложенные соображения приводят к заключению, что как атом платины, так и молекулярный ион являются однозарядными. Поскольку же в структуре перекиси Pt_3O_8 было обнаружено только шесть атомов платины на ячейку, можно предполагать, что в ней незаполненные платиной вакантные места в действительности заняты атомами водорода, так что действительная формула соединения может оказаться $HPt_3(O_2)_4$. На эту возможность указывает тот факт, что в работе [3], а также в позднейшей работе [4] эта структура возникала в результате реакции гремучего газа, т. е. при наличии водорода.

С этой точки зрения существенным является различие в происхождении молекулярного иона в обеих решетках. В карбониле он мог возникать лишь непосредственно из исходных молекул CO, на что указывает высокая прочность связи 220 *ккал/моль*. В перекиси же молекулярный ион кислорода мог бы возникать и из отдельных атомов, ибо водород мог сильно изменять механизм реакции. Однако в конечном продукте связь O—O оказывается сильнее, чем связь Pt—O, что и приводит к образованию перекиси. Что касается непосредственного взаимодействия атома платины в парах с молекулой кислорода, то, как было выяснено ранее [1], оно приводит к образованию окиси PtO_2 с атомарным ионом кислорода.

Выводы

1. При каталитической реакции гремучего газа на платине образуется не окись PtO_2, а перекись Pt_3O_8. Ячейка кубическая, объемноцентрированная с шестью атомами платины и восемью молекулярными ионами кислорода.

2. При взаимодействии платинового пара с окисью углерода при комнатной температуре на стенках колбы образуется осадок такой же структуры, но с несколько меньшим периодом решетки.

3. В других случаях такого взаимодействия образуется гранецентрированная решетка еще меньшего периода, содержащая, кроме указанных шести атомов, еще седьмой атом платины.

4. При длительном нагревании такого осадка на воздухе при 100° последнее вакантное место в ячейке заполняется катионом, что переводит решетку платины в примитивную с периодом, уменьшенным вдвое.

5. Превращение при подходящих условиях этих структур друг в друга связано с перемещением только катионов. Расположение восьми анионов своими большими осями вдоль пространственных диагоналей кубической ячейки остается в таких случаях неизменным.

6. Координационные числа и для аниона и для катиона одинаковы и равны 8. Это указывает на то, что оба иона являются однозарядными.

7. В случае дефектных решеток вакантные места могут быть заняты атомами водорода, откуда следует, что при реакции гремучего газа образуется скорее $HPt_3(O_2)_4$, чем упомянутая перекись.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила
17.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Шишаков, В. В. Андреева, Н. К. Андрущенко, Строение и механизм образования окисных пленок на металлах, Изд-во АН СССР, М., 1959.
2. Н. А. Шишаков, Ж. физ. химии, **31**, 33, 1957.
3. E. E. Galloni, A. E. Roffo, J. Chem. Phys., 9, 875, 1941.
4. О. В. Крылов, С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, Докл. АН СССР, **92**, 75, 1953.

ISOMORPHISM OF THE PEROXIDES AND CARBONYLS OF PLATINUM

N. A. Shishakov **and** ***N. K. Andrushchenko*** *(Moscow)*

Summary

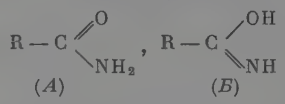
On reaction of detonating gas on platinum the peroxide $Pt_3(O_2)_4$ is formed, of which the crystals belong to the cubic system with Z = 2. The same type of crystals is formed on interaction with CO. The number of anions in the cell is always eight. The number of cations, depending upon the conditions, varies from 6 to 8. The reason for the isomorphism of these crystals is equal dimensions of the peroxide and carbonyl ion and similar direction of the bonds.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ СОЛЯНОКИСЛЫХ СОЛЕЙ АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Б. И. Сухоруков, А. И. Финкельштейн, Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова и В. И. Ганина

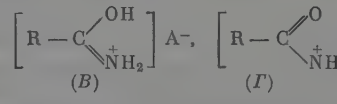
В настоящее время различными методами установлено, что из двух возможных форм строения амидов карбоновых кислот



(*A*) (*B*)

реализуется только одна форма— (*A*).

В отношении молекулярного строения кислотных солей амидов карбоновых кислот однозначный выбор между структурами (*B*) и (*Г*) до настоящего времени еще не сделан.



(*B*) (*Г*)

Ряд авторов (например [8]) приписывают солям амидов структурную формулу (*B*), в то время как другие (например [11, 12]) считают, что строение этих солей описывается формулой (*Г*).

В данной работе проведено исследование инфракрасных спектров солянокислых солей амидов карбоновых кислот с целью установления молекулярного строения этих соединений.

Экспериментальная часть

Спектры получены методом, описанным ранее [14].

Наряду с солями амидов, для сравнения нами получены спектры свободных амидов и хлоргидратов метиловых иминоэфиров. Синтез веществ проводился, как описано ранее [9, 10, 15]. Константы веществ соответствуют литературным данным.

На рис. 1 приведены спектры ацетамида (*а*) и его солянокислой соли (*б*). В области валентных колебаний группы NH_2 в спектре ацетамида наблюдаются две полосы поглощения: 3410 и 3210 $см^{-1}$, относящиеся к ν_{as}- и ν_s-колебаниям. В спектре солянокислой соли ацетамида наблюдается понижение частот колебаний N — H (ν_{as} 3250, ν_s 3160 $см^{-1}$). Это смещение может быть связано в некоторой степени с наличием положительного заряда на атоме азота. Характер поглощения — две полосы и значения частот колебаний N — H резко отличаются от поглощения группы $\overset{+}{N}H_3$ в аминокислотах, которая дает в этой области одну полосу с $\nu_{макс}$ 3130—3030 $см^{-1}$ [5].

Полоса поглощения, соответствующая валентному колебанию группы OH, отдельно в спектре соли не наблюдается. Небольшое плечо при 3320$см^{-1}$ может быть отнесено с некоторой вероятностью к этому колебанию.

Сравнительно слабое поглощение в спектре ацетамида и его соли при 2820, 2860 и 2920 $см^{-1}$ относится к колебаниям группы CH_3.

В области двойных связей ацетамид дает две полосы поглощения: 1688 $см^{-1}$ (карбонильная полоса) и 1640 $см^{-1}$ (деформационная полоса группы NH_2). Солянокислая соль ацетамида дает в этой области только одну полосу поглощения при 1655 $см^{-1}$. Эта полоса не может относиться к карбонильной группе в связи с тем, что переход атома азота в состояние sp^3 должен повысить частоту C = O, так как в этом случае взаимодействие C—N и C—O-связей ослабляется и значение $\nu_{C=O}$ должно приближаться к значению этой величины для алифатических кетонов. Полосу с $\nu_{макс}$ 1655 $см^{-1}$ нельзя отнести и к деформационным колебаниям, потому что их смещение должно происходить в том же направлении, что и валентных колебаний; так как смещение валентных колебаний в соли по сравнению с свободным ацетамидом происходит с понижением частоты, то и деформационные частоты должны в соли иметь более низкое значение, чем в ацетамиде, т. е. ниже 1640 $см^{-1}$. Таким образом, можно считать установленным, что полоса с $\nu_{макс}$ 1655 $см^{-1}$ в спектре соли относится к колебанию связи C = N в соответствии со структурой (*B*). Наблюдаемая в спектре полоса с $\nu_{макс}$ 1695 $см^{-1}$, совпадающая с $\nu_{C=O}$ ацетамида, не может быть отнесена к солянокислому ацетамиду, так как ее интенсивность меняется со временем: даже небольшое (~30 мин.) пребывание пасты исследуемого вещества с фторированным маслом на воздухе приводит к резкому возрастанию интенсивности полосы с $\nu_{макс}$ 1695 $см^{-1}$ и соответствующему уменьшению интенсивности частоты 1655 $см^2$. Этот опыт показывает, что полоса с $\nu_{макс}$ 1695 $см^{-1}$ относится к свободному ацетамиду, образующемуся за счет разложения хлоргидрата. В связи с этим следует считать ошибочным сделанный в работе [16] вывод о том, что строение соли ацетамида описывается формулой (*Г*).

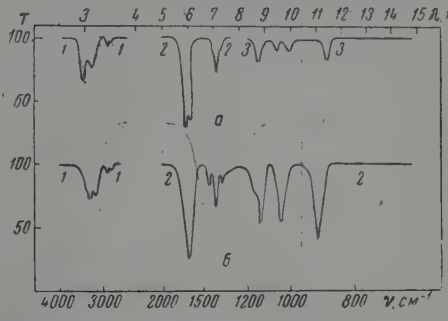


Рис. 1. Инфракрасные спектры, снятые в KBr: *а* — ацетамида и *б* — солянокислой соли ацетамида; *1* — 0,33; *2*—1; *3*—2%

В области деформационных частот (7,5 — 6,5 μ) в спектре солянокислого ацетамида имеются три полосы поглощения: 1460, 1408 и 1370 $см^{-1}$, соответствующие деформационным колебаниям групп C — CH_3 и $\overset{+}{N}H_2$.

Остальные три полосы поглощения: 1130, 1032 и 901 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям скелета молекулы и неплоскому деформационному колебанию группы O — H.

Таким образом, инфракрасный спектр солянокислого ацетамида согласуется с формулой (*B*).

На рис. 2 представлены инфракрасные спектры бензамида (*а*), солянокислой соли бензамида (*б*) и метилового иминоэфира бензойной кислоты (*в*), в котором закреплена структура (*B*).

В спектре бензамида вследствие влияния бензольного кольца частота карбонильной группы снижена до 1660 $см^{-1}$. Частота $\nu_{C=N}$ в спектре солянокислой соли метилового иминоэфира бензойной кислоты имеет значение 1649 $см^{-1}$, т. е. в пределах ошибки опыта совпадает с частотой $\nu_{C=O}$ в солянокислом бензамиде. Частота солянокислого бензамида 1655 $см^{-1}$ несколько ниже, чем $\nu_{C=O}$ бензамида. Если строение солянокислого бензамида описывалось бы формулой (*Г*), то значение $\nu_{C=O}$ соли должно было бы

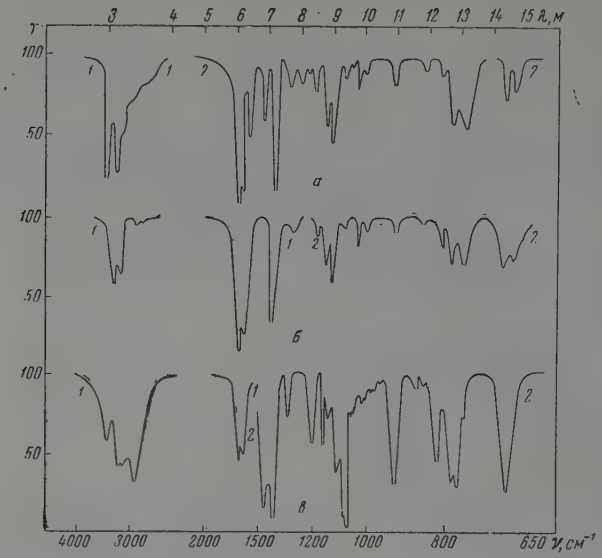


Рис. 2. Инфракрасные спектры, снятые в KBr: *а* — бензамида, *б* — солянокислой соли бензамида, *в* — солянокислой соли метилового иминоэфира бензойной кислоты; *1*—0,33; *2*—1%

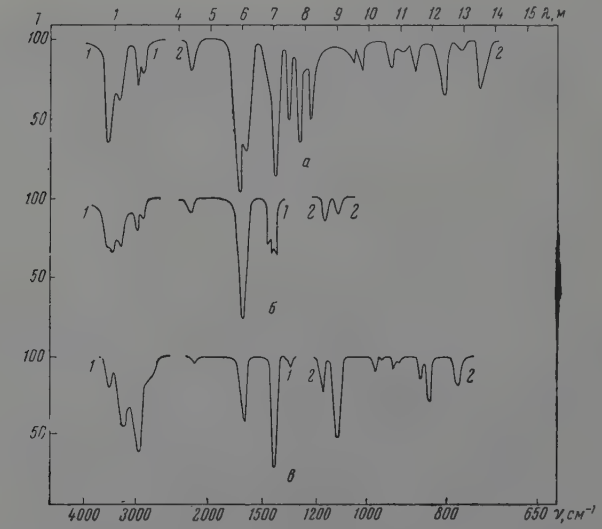


Рис. 3. Инфракрасные спектры, снятые в KBr: *а* — δ-цианвалероамида, *б* — его солянокислой соли, *в* — солянокислой соли метилового иминоэфира и δ-цианвалериановой кислоты: *1*—0,33; *2*—1%

быть, по вышеприведенным соображениям, выше частоты $\nu_{C=O}$ в бензамиде, что не наблюдается. С другой стороны, в солянокислом бензамиде частота 1655 $см^{-1}$ практически совпадает с частотой $\nu_{C=N}$ в солянокислой соли метилового иминоэфира бензойной кислоты.

Отсюда следует, что частоту 1655 $см^{-1}$ солянокислого бензамида следует отнести к $\nu_{C=N}$ и строение этой соли должно описываться формулой (*B*).

Наличие поглощения с $\nu_{макс}$ 1618 $см^{-1}$ во всех трех соединениях дает основание отнести эту полосу к колебанию фенильной группы. Наблюдаемая в спектре бензамида полоса 1575 $см^{-1}$, отсутствующая в спектрах солей, по-видимому, относится к деформационному колебанию группы

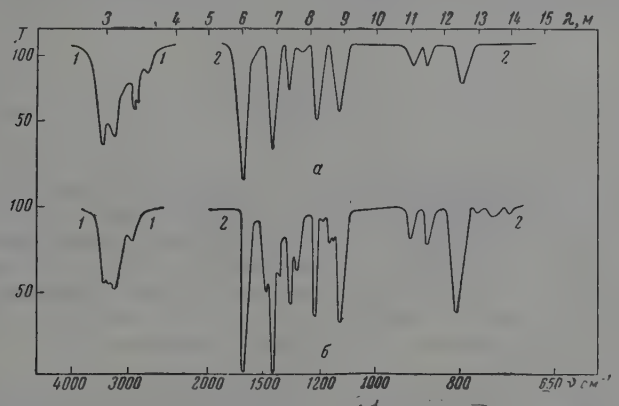


Рис. 4. Инфракрасные спектры, снятые в KBr: *а* — диамида адипиновой кислоты; *б* — его солянокислой соли; *1*—0,33%; *2*—1%

NH_2. Аналогичное колебание группы $\overset{+}{N}H_2$ сдвинуто в область ~ 7 μ (1430 $см^{-1}$) и попадает в область деформационных колебаний С—Н.

В области валентных колебаний NH полосы поглощения солей бензамида и ацетамида практически совпадают и смещены в область низких частот по сравнению с соответствующими нейтральными молекулами. Полосы солянокислой соли метилового иминоэфира бензойной кислоты ν_{NH} имеют более высокие частоты, что указывает на иной характер водородных связей по сравнению с солянокислым бензамидом.

Рассмотрение приведенных фактов показывает, что строение солянокислого бензамида описывается формулой (*B*), т. е. водород присоединяется к кислороду.

На рис. 3 представлены спектры δ-цианвалероамида (*а*), его солянокислой соли (*б*) и солянокислой соли метилового иминоэфира δ-цианвалериановой кислоты (*в*). Для δ-цианвалероамида и солянокислой соли метилового иминоэфира δ-цианвалериановой кислоты наблюдаются те же частоты и NH-колебаний, как и для ранее описанных амидов и эфира. Колебания имонийгидринной группы солянокислой соли δ-цианвалероамида несколько смещены в коротковолновую область по сравнению с соответствующими колебаниями ранее описанных солей амидов.

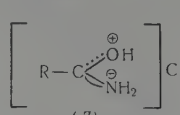
Полоса колебания группы OH в спектре соли амида выступает в виде «горба» на контуре полосы ν_{as} группы NH_2 и имеет значение 3450 $см^{-1}$.

Полоса нитрильной группы в этих соединениях имеет $\nu_{макс}$ 2225 $см^{-1}$. Следует отметить, что интенсивность полос нитрильной группы в этих соединениях невелика, причем в солях, особенно в соли иминоэфира, эта интенсивность понижается еще более.

В заключение рассмотрим спектры диамида адипиновой кислоты и его солянокислой соли (рис. 4). В спектре соли наблюдаются в области ~ 3 μ три полосы поглощения: 3385, 3250 и 3200 $см^{-1}$. Полоса 3385 $см^{-1}$, по-видимому, относится к колебанию групп O — H. Значение $\nu_{C\text{-}N}$ в солянокислой соли диамида адипиновой кислоты оказалось таким же (1655 $см^{-1}$), как в солях других амидов. В спектре адипамида в области 6 μ наблюдается только одна полоса (1660 $см^{-1}$), по-видимому, полосы $\nu_{C\text{-}O}$ и полоса деформационного колебания NH_2 налагаются.

Таким образом, рассмотрение исследованного ряда солянокислых солей амидов показывает, что все они являются иминогидринами [структурная формула (*В*)].

Используя систему дополнительных условных обозначений [13], строение солей амидов можно изобразить формулой (*Д*):



(*Д*)

Частичная делокализация π-связи, отмеченная в формуле (*Д*), по-видимому, способствует устойчивости этой структуры.

Сопоставление наблюдаемых частот показывает, что для имонийгидринной группировки характеристическими являются следующие частоты:

а) три полосы в области 3500—3000 $см^{-1}$, из них длинноволновая полоса (3400 $см^{-1}$), относящаяся к $\nu_{O\text{-}H}$, не всегда разрешена и часто наблюдается в виде «плеча», ν_{asNH_2} имеет значение 3250 $см^{-1}$, а ν_{s,NH_2} 3160—3200 $см^{-1}$;

б) в области 1600—1700 $см^{-1}$ лежит полоса $\nu_{C=N}$, значение которой 1650—1660 $см^{-1}$;

в) деформационная полоса группы $\overset{+}{N}H_2$ имеет значения частот от 1420 до 1460 $см^{-1}$;

г) в области 1160 $см^{-1}$ также имеется характерная полоса, отнесение которой неясно. Возможно, эта полоса относится к колебанию C — O-связи.

Указанные выше признаки могут служить для идентификации иминогидринной группировки по инфракрасным спектрам.

Выводы

1. На основании изучения инфракрасных спектров солянокислых солей ацетамида, бензамида, δ-цианвалероамида, адипамида, метилового эфира бензойной кислоты и метилового иминоэфира δ-цианвалериановой кислоты установлено, что их молекулярное строение выражается формулой (*Д*).

2. Установлены характерные частоты для имонийгидринной группировки.

Поступила
18.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Arndt, Angew. Chemie, 61, 397, 1949.
2. R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1248, 1947.
3. C. A. Grob, B. Fischer, Chem. Ind., 1063, 1955.
4. C. A. Grob, B. Fischer, Helv. chim. acta, 38, 1794, 1955.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Госхимиздат, 1957, стр. 243.
6. W. W. Bates, M. E. Hobbs, J. Amer. Chem. Soc., 73, 2151, 1951.
7. G. B. Carpenter, J. Donohue, J. Amer. Chem. Soc., 72, 2315, 1950.
8. R. Huisgen, H. Brade, Chem. Ber., 90, 1932, 1957.
9. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Ж. общ. химии, 29, 1694, 1959.
10. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова и Н. А. Сазанова, Хим. наука и пром-сть, 4, 135, 1959.

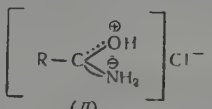
11. C. H. Wite, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6215, 1955.
12. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, том I, Госхимиздат, 1953, стр. 281.
13. А. И. Финкельштейн, Ж. физ. химии, 31, 1659, 1957.
14. А. И. Финкельштейн и др., Оптика и спектроскопия, 6, 115, 1959.
15. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Ж. общ. химии, 29, 3039, 1959.
16. E. Spinner, Spectrochim. acta, 2, 95, 1959.

SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF THE MOLECULAR STRUCTURE OF AMIDE HYDROCHLORIDES

B. I. Sukhorukov, A. I. Fenkel'shtein, E. N. Zil'berman, A. E. Kulikova and *V. I. Ganina* (*Dzerzhinsk*)

Summary

The infrared spectra (by the KBr pressed pellets method) of the hydrochlorides of acetamide, benzamide, σ-cyanovaleramide, adipamide, methyl imidobenzoate and methyl imido σ-cyanovalerate were obtained with the objective of determining the molecular structure of these compounds. In addition the spectra of the corresponding amides have also been presented. An examination of the spectra leads to the conclusion that in the salt forming process the proton combines with the oxygen atom. The structure of the salt may be depicted by the formula:



(*I*)

The following bands are characteristic of this arrangement: 3250, 3160—3200, 1650—1660, 1420—1460 and 1160 cm^{-1}.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПЛАТИНЕ

II. КРИВЫЕ ЗАРЯЖЕНИЯ ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЫ В ПРИСУТСТВИИ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА

Т. И. Почекаева

Процесс каталитического гидрирования в жидкой фазе существенно зависит от природы растворителя. Большое значение в гетерогенном катализе имеют также поверхностные концентрации гидрирующего агента и молекул органического вещества. Поэтому представляет определенный научный и практический интерес изучение влияния природы растворителя на адсорбционные свойства катализатора.

В данной статье излагаются результаты исследования адсорбционной способности платинированной платины по отношению к водороду и аллиловому спирту в водном растворе. В работе был использован метод кривых заряжения, разработанный А. Н. Фрумкиным и А. И. Шлыгиным [1—3].

Экспериментальная часть

Методика приготовления растворов и катализатора описана в предыдущей статье [4]. Отличие состояло только в том, что в настоящей работе использован электрод, изготовленный из платиновой жести, а не из сетки. Потенциалы электрода измерялись компенсационным методом против ртутно-сульфатного полуэлемента (0,1 N H_2SO_4). Значения потенциалов даны по обратимому водородному электроду в 0,1 N растворе серной кислоты (основной раствор).

Конструкция электролизера позволяла подводить газ, измерять потенциал электрода и поляризовать его при полной герметичности системы.

С целью получения данных об адсорбционных свойствах по отношению к водороду и геометрических параметрах катализатора, необходимых для последующих расчетов, вначале снимались анодная и катодная кривые заряжения в основном растворе. Плотность поляризующего тока $2—3 \cdot 10^{-4}$ $а/см^2$ видимой поверхности катализатора.

Полученные результаты приведены в табл. 1

После снятия катодной кривой заряжения в основном растворе и пропускания очищенного азота через раствор до смещения потенциала электрода на 20 $мв$ положительнее равновесного значения, в электролит в токе азота вводился аллиловый спирт. Затем накладывался анодный ток ($D = 2—3 \cdot 10^{-4}$ $а/см^2$) и фиксировалось изменение потенциала во времени. От момента введения аллилового спирта в раствор до включения анодной поляризации проходило 2 мин.

На рис. 1 приведены кривые заряжения платинированной платины в 0,1 N H_2SO_4 с добавкой аллилового спирта.

Рассмотрим степень влияния органического вещества на отдельные участки кривой заряжения в зависимости от его концентрации в растворе.

Как видно из рис. 1, при объемной концентрации аллилового спирта меньше $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ $моль/л$ водородная область заключается в интервале потенциалов 0,00 — 0,35 $в$, как и в основном растворе. При бо́льших количествах непредельного соединения в растворе водородная область закан-

Таблица 1

Электрическая емкость двойного слоя, *к/в*	Количество адсорбированного водорода, *к*	Потенциал конца водородной области, *в*	Потенциал начала окисления электрода, *в*	Величина истинной поверхности электрода, *см²*	Удельная адсорбция водорода $\times 10^4$, *к/см²*
0,914	0,35	0,35	0,77	53500	0,07
1,370	1,46	0,35	0,77	80600	0,18
1,027	0,67	0,35	0,77	60800	0,11
0,171	0,24	0,35	0,77	10100	0,21
0,230	0,36	0,35	0,77	13500	0,26
0,271	0,18	0,35	0,76	16000	0,11
0,286	0,22	0,35	0,76	16800	0,13
0,257	0,23	0,35	0,76	15000	0,15
0,286	0,19	0,35	0,75	16800	0,11
0,343	0,20	0,35	0,75	20000	0,10
0,343	0,20	0,35	0,75	20000	0,10
0,186	0,15	0,35	0,74	11000	0,14
14,250	26,00	0,34	0,77	840000	0,30

чивается при более отрицательных значениях потенциала. Так, при концентрации аллилового спирта $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* водородная область заканчивается при потенциале 0,32 *в*, а при концентрации $1{,}9 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* — 0,22 *в*. Следовательно, присутствие аллилового спирта вызывает ослабление энергии связи водорода с металлом.

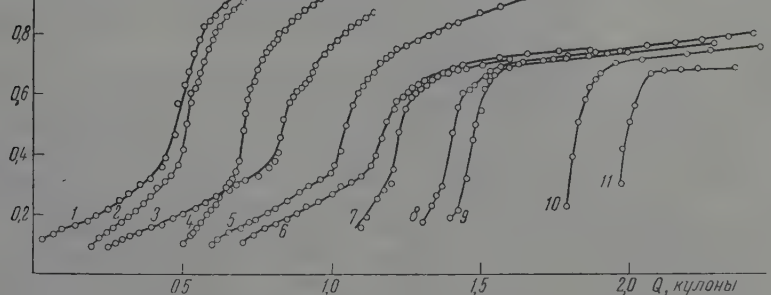


Рис. 1. Кривые заряжения платинированной платины в 0,1 N H_2SO_4 в зависимости от концентрации аллилового спирта в растворе: *1* — без добавки; *2*—$1{,}2 \cdot 10^{-4}$; *3*— $+3{,}0 \cdot 10^{-4}$; *4*— $+6{,}0 \cdot 10^{-4}$; *5*—$+1{,}2 \cdot 10^{-3}$; *6*—$+2{,}4 \cdot 10^{-3}$; *7*—$+4{,}8 \cdot 10^{-3}$; *8*—$+9{,}6 \cdot 10^{-3}$; *9*—$+1{,}9 \cdot 10^{-2}$; *10*—$+4{,}1 \cdot 10^{-2}$; *11*—+1,2 *моль/л* CH_2CHCH_2OH

Сравнение соответствующих кривых заряжения в основном растворе и в растворе с добавкой показывает, что в растворах, содержащих аллиловый спирт, затрачивается на снятие посаженного водорода меньшее количество электричества, чем в основном растворе в том же интервале потенциалов. Эта разность составляет, например, для объемной концентрации спирта $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* — 0,035 *к*; $9{,}6 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* — 0,050 *к*; $1{,}9 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* —0,060 *к*.

Уменьшение количества электричества, идущего на снятие водорода с поверхности, по мере увеличения содержания органического вещества в растворе может быть обусловлено, во-первых, тем, что часть адсорбированного водорода гидрирует молекулы непредельного соединения, во-вторых, десорбцией водорода с поверхности металла [5—6]. Зная смещение

потенциала электрода, вызванное введением в раствор аллилового спирта до наложения поляризующего тока, и пользуясь кривой заряжения данного электрода в основном растворе, можно рассчитать количество водорода, снятое аллиловым спиртом с единицы поверхности.

Результаты расчета приведены в табл. 2.

Таблица 2

Аллиловый спирт в растворе, *моль/л*	Водород, снятый аллиловым спиртом с единицы поверхности электрода $\times 10^5$, *к/см²* истинной поверхности	Аллиловый спирт в растворе, *моль/л*	Водород, снятый аллиловым спиртом с единицы поверхности электрода $\times 10^6$, *к/см²* истинной поверхности
$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	—	$9{,}6 \cdot 10^{-3}$	0,33
$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	—	$9{,}6 \cdot 10^{-3}$	0,36
$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	0,02	$1{,}9 \cdot 10^{-2}$	0,30
$6{,}0 \cdot 10^{-4}$	0,09	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$	0,38
$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	0,15	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$	0,70
$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	0,20	1,2	2,50
$4{,}8 \cdot 10^{-3}$	0,30		

Из данных табл. 2 видно, что чем больше объемная концентрация аллилового спирта, тем больше водорода снимается с единицы поверхности.

Из сопоставления величин электрических емкостей двойного слоя в основном растворе и в растворе с аллиловым спиртом (табл. 1 и рис. 1) следует, что аллиловый спирт уменьшает электрическую емкость. Разность электрических емкостей, приходящихся на единицу истинной поверхности, до введения в раствор аллилового спирта C_1 и после введения C_2, может служить мерой удельной адсорбции спирта.

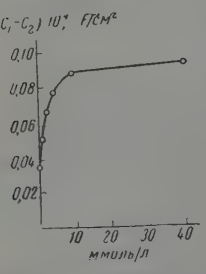


Рис. 2. Изменение электрической емкости двойного слоя платинированного платинового электрода от объемной концентрации аллилового спирта

Соответствующие изменения электрической емкости приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что по величине удельной поверхности катализатора все опыты можно разбить на три группы. Внутри каждой группы удельная адсорбция аллилового спирта растет с увеличением его содержания в растворе. Если графически изобразить, используя данные табл. 3 (группа I), зависимость между изменением электрической емкости двойного слоя и объемной концентрацией аллилового спирта, то получится кривая, представленная на рис. 2. Эта кривая хорошо воспроизводится уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра с постоянными $\Gamma_0 = 0{,}092 \cdot 10^{-4}$ и $B = 0{,}92$. Таким образом, кривая рис. 2 представляет собой изотерму адсорбции аллилового спирта на платинированной платине в водном растворе серной кислоты (0,1 *N*).

При заданной концентрации удельная адсорбция растет с увеличением удельной поверхности. Такая зависимость удельной адсорбции непредельного вещества при данной объемной концентрации от величины удельной поверхности может быть объяснена тем, что с развитием поверхности катализатора увеличивается число активных центров, на которых адсорбируется аллиловый спирт. По-видимому, адсорбция аллилового спирта происходит на наиболее активных центрах.

Иная картина наблюдается в случае адсорбции водорода. Количество адсорбированного водорода зависит от величины истинной поверхности и мало зависит от фактора шероховатости. Последнее подтверждается и другими исследователями [7].

Такое различие в поведении участников реакции гидрирования обусловлено, вероятно, тем, что энергия связи аллилового спирта с платинированной платиной в водном растворе меньше, чем энергия связи водорода с этим металлом.

Таблица 3

Объемная концентрация аллилового спирта, *моль/л*	Мера удельной адсорбции $(C_1 - C_2) \times 10^4$, F/см²	Удельная поверхность электрода (фактор шероховатости)	Объемная концентрация аллилового спирта, *моль/л*	Мера удельной адсорбции $(C_1 - C_2) \times 10^4$, μF/см²	Удельная поверхность электрода (фактор шероховатости)
	I			II	
$6{,}0 \cdot 10^{-4}$	0,035	11000	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	0,092	21100
$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	0,051	12800	$1{,}9 \cdot 10^{-2}$	0,106	20800
$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	0,066	14000	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$	0,114	20800
$4{,}8 \cdot 10^{-3}$	0,077	15200			
$9{,}6 \cdot 10^{-3}$	0,088	13700		III	
$9{,}6 \cdot 10^{-3}$	0,092	15200	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	0,127	50000
$4{,}1 \cdot 10^{-2}$	0,093	11500	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	0,132	55000

Отметим, что на прямолинейном участке кривой заряжения электрода, соответствующем заряжению двойного слоя, в присутствии аллилового спирта в растворе при потенциалах 0,50—0,63 *в* (рис. 1) обнаруживается задержка хода кривой. Она вызвана, по-видимому, электроокислением аллилового спирта. Подводимый ток при этом расходуется не только на заряжение двойного слоя, но и на окисление данного молекулярного вещества.

Выражаю глубокую благодарность проф. Л. И. Антропову за интерес и ряд критических замечаний по работе.

Выводы

1. С увеличением содержания аллилового спирта в водном растворе серной кислоты (0,1 *N*) энергия связи адсорбированного водорода с платинированной платиной прогрессивно снижается и ускоряется его десорбция.
2. Удельная адсорбция аллилового спирта растет с увеличением удельной поверхности электрода.
3. Удельная адсорбция аллилового спирта на платинированной платине описывается уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра с коэффициентами $\Gamma_0 = 0{,}092 \cdot 10^{-4}$ и $B = 0{,}92$.
4. Сделано предположение, что энергия связи молекул аллилового спирта с платинированной платиной меньше. чем соответствующая величина для водорода.

Новочеркасский политехнический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступила
18.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, Докл. АН СССР, 2, 173, 1934.
2. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta Physicochimica VRSS, 3, 791, 1935.
3. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР. Сер. хим., № 3, 773, 1936.
4. Л. И. Антропов и Т. И. Почекаева, Ж. физ. химии, 27, 1710, 1953.
5. Ю. А. Подвязкин и А. И. Шлыгин, Ж. физ. химии, 30, 1521, 1956.
6. М. Е. Манжелей, Уч. зап. Кишиневск. Гос. ун-та, 27 (хим.), 179, 1957
7. Ф. И. Кукоз и Л. А. Кукоз, Тр. НПИ, 79, 207, 1959.

CATALYTIC AND ELECTROLYTIC HYDROGENATION OF ORGANIC COMPOUNDS ON PLATINUM

II. CHARGING CURVES OF PLATINIZED PLATINUM IN THE PRESENCE OF ALLYL ALCOHOL

T. I. Pochekaeva (Novocherkassk)

Summary

Based on an analysis of the charging curves for a platinized platinum electrode in 0.1 *N* sulfuric acid solution, alone and with addition of allyl alcohol it has been shown that with increase in the concentration per volume of alcohol the bonding energy of adsorbed hydrogen with the electrode progressively diminishes and desorption of hydrogen is accelerated. The specific adsorption of allyl alcohol has been found to increase with increase in degree of roughness of the electrode surface and is well described by a Langmuir adsorption equation with the coefficients $G_0 = 0.092 \cdot 10^{-4}$ and $B = 0.92$. It has been suggested that the bond energy of a molecule of the alcohol with Pt is less than the corresponding value for hydrogen.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ. КИНЕТИКА КАТОДНОЙ И АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ДЛЯ ХЛОРНОКИСЛОГО РАСТВОРА UO_2^{2+}

Я. П. Гохштейн и Гао Цай-шэн

В предыдущей работе освещался механизм восстановления уранил-иона и окисления продуктов электролиза на капельном ртутном электроде в 0,1 и 1*N* HCl [1]. Представлет интерес изучение кинетики катодной и анодной поляризации UO_2^{2+} в растворе 0,05 *N* $HClO_4$, в котором скорость реакции диспропорционирования пятивалентного урана, образованного в результате электролиза, равна нулю [2].

Экспериментальная часть

Исходными реактивами служили трижды перегнанная $HClO_4$ и хлорнокислый уранил, приготовленный из трижды перекристаллизованного азотнокислого уранила действием $HClO_4$ при нагревании. Испытуемые растворы готовились на дважды перегнанной воде. Осциллограммы на ртутном капельном электроде снимались на осциллографическом полярографе ГЕОХИ [3]. Ртуть предварительно подвергалась тщательной очистке и двукратной перегонке в вакууме. Потенциалы пика $\varphi_п$ и полупика $\varphi_{п/2}$ на осциллограммах находились по методу, описанному в [4], и их значения приведены относительно н. к. э. Все опыты проводились в атмосфере водорода при 25°.

Катодные и анодные волны урана в 0,05 *N* $HClO_4$ и 0,45 *N* $NaClO_4$. Рис. 1 был получен при катодной поляризации электрода в растворе 0,05 *N* $HClO_4$+0,45 *N* $NaClO_4$, содержащего 10^{-3} *M* $UO_2(ClO_4)_2$. На ячейку накладывалось постоянное напряжение ($U_{=}$ = 0,08 *в*) и пилообразное отрицательное напряжение ($U_{\sim}$ = 0,949 *в*). Наибольший отрицательный потенциал развертки превышал потенциал восстановления UO_2^{2+} и был равен —0,869 *в*. Опыт проведен при скорости изменения потенциала v = 3,41 *в/сек* и однократной развертке с задержкой после отрыва капли в 9,4 сек. На рис. 1 сопоставляются ток фона: 0,05 *N* $HClO_4$ + + 0,45*N* $NaClO_4$ (средняя кривая) и ток раствора, содержащего UO_2^{2+} (верхняя кривая). Нижняя прямая — нулевая линия. На кривой ток — потенциал видна отчетливая первая волна уранил-иона; $\varphi_п^{I}$ = 0,296 *в*; $\varphi_{п/2}^{I}$ = —0,191 *в*;] $\varphi_{п/2} - \varphi_п$ = 0,105 *в*; Полученная разность между потенциалами полупика и пика значительно отличается от теоретического значения 0,057 *в* для обратимого процесса с участием одного электрона [5]. Максимальный ток ($I_п$) первой катодной волны уранил-иона равен 8,16 *μа*. Отношение тока в максимуме полярографической волны к току на падающей ветви на расстоянии 0,3 *в* от пика ($I_{0,30}$) показало, что $I_п/I_{0,30}$ = = 2,13 против теоретического значения 2,90 [1]. Таким образом, значительное отклонение экспериментальных данных от теоретически вычисленных для одноэлектронного обратимого процесса указывает, что первая стадия восстановления UO_2^{2+} в этой среде отклоняется от обратимости.

Для проверки степени обратимости электродного процесса $UO_2^{2+} + e \leftrightarrows$ $\rightleftarrows UO_2^{+}$ в 0,05 *N* $HClO_4$ + 0,45*N* $NaClO_4$ воспользуемся значением $I_п/I_{0,30}$, полученным на осциллограмме рис. 1. При помощи соотношения в [1]

для необратимого процесса найдем, что барьерный коэффициент α равен 0,45. То же значение α было получено по уравнению Матсуда [5] $\left(\alpha = \frac{0{,}048}{1 \cdot 0{,}105} = 0{,}46\right)$. Значение α, определенное формулой в [1], подтверждается выражением из [5]: $\alpha = [0{,}90 \cdot I_{необр}/I_{обр}]^2 = [0{,}90 \cdot 8{,}21/11{,}06]^2 = 0{,}446$, по которому барьерный коэффициент для первой стадии восстановления уранил-иона близок к 0,45.

Осциллограмма на рис. 2 также получена при катодной поляризации ($U_{=} = -0{,}4$ *в* и $U_{\sim} = 0{,}949$ *в*) для той же концентрации UO_2^{2+}, что и на рис. 1.U развертки меняется от —0,4 до —1,349*в*. Снимок зафиксирован при $v = 3{,}41$ *в/сек* и однократной развертке с задержкой после отрыва капли в 9,4 сек. Нижняя прямая — нулевая линия. Средняя кривая отвечает току фона: 0,05 *N* $HClO_4$ + 0,45*N*$NaClO_4$. На верхней кривой к току фона добавляется хорошо выраженная вторая волна уранил-иона, высота которой точно в два раза больше первой волны $UO_2^{2+} \cdot I_п = 16{,}32$ *мка*; $\varphi_п^{II} = -1{,}07$ *в*; $\varphi_{п/2}^{II} = -0{,}953$ *в*; $\varphi_{п/2} - \varphi_п = 0{,}117$ *в*.

Разность между потенциалами полупика и пика второй волны урана (0,117) значительно отклоняется от теоретического значения для обратимого электродного процесса 0,057/2*в*. Отношение $I_п$ к току нисходящей кривой на расстоянии 0,2 *в* от пика второй волны равно 1,7 вместо теоретической величины 3,38 ($2{,}39\sqrt{2} = 3{,}38$). Воспользовавшись значением $I_п/I_{0,2}$, полученным на осциллограмме рис. 2, найдем, что $\alpha = 0{,}21$. То же значение для α получено по уравнению Матсуда [5]. [$\alpha = 0{,}048/(2 \cdot 0{,}117) = 0{,}205$].

Приведенные данные для второго пика урана показывают, что вторая стадия определяется процессом необратимого восстановления ионов UO_2^+ в UO^+.

На рис. 3 приведена осциллограмма, показывающая первую анодную волну урана. Снимок получен при анодной поляризации электрода в растворе 0,05 *N* $HClO_4$ + 0,45 *N* $NaClO_4$, содержащего $10^{-3}M$ UO_2^{2+}, и однократной развертке с задержкой после отрыва капли в 9,4 сек. ($U_{=} = -0{,}70$ *в*; положительное пилообразное напряжение $U_{\sim} = 0{,}949$ *в*), $v = 3{,}41$ *в/сек*. U развертки изменяется от —0,7 до 0,249 *в*. Нижняя прямая — нулевая линия. Средняя кривая, отвечающая току фона: 0,05 *N* $HClO_4$ + 0,45 *N* $NaClO_4$, практически сливается с нулевой линией вблизи подъема анодной волны UO_2^+. На верхней кривой проявилась отчетливая первая анодная волна урана; $\varphi_п = -0{,}08$ *в*; $\varphi_{п/2} = -0{,}168$ *в*; $\varphi_п - \varphi_{п/2} = 0{,}088$ *в*. Разность между потенциалами пика и полупика расходится с теоретическим значением 0,057 *в* для обратимой одноэлектронной реакции [5].

Так как подъем анодного тока первой волны урана начинается с нулевой линии и ток фона практически сливается с нулевой линией, то измерение анодного тока проводилось от уровня нулевой линии до максимума; $I_п^I = 6{,}94$ *мка*. Потенциал пика первой катодной волны урана отличается от $I_п$ первой анодной волны на 0,096 *в*, что превышает величину 0,057 *в*, предусмотренную по теории для обратимого процесса с участием одного электрона.

На осциллограмме рис. 4 показана вторая анодная волна урана. Она снята при $U_{=} = -1{,}2$ *в*, $U_{\sim} = 0{,}949$ *в*, $v = 3{,}41$ *в/сек* и при однократной развертке с задержкой после отрыва капли в 9,4 сек. *U* развертки изменяется от —1,2 до —0,251 *в*. На рис. 4 сопоставляются: ток фона (средняя линия) — 0,05 *N* $HClO_4$ + 0,45 *N* $NaClO_4$ и ток раствора, содержащего 10^{-3} *M* UO_2^{2+} (верхняя линия). Нижняя прямая — нулевая линия. Верхняя кривая урана пересекает нулевую линию, и та часть кривой, которая находится ниже нулевой линии, относится к волне, вызванной восстановлением ионов четырехвалентного урана до трех-

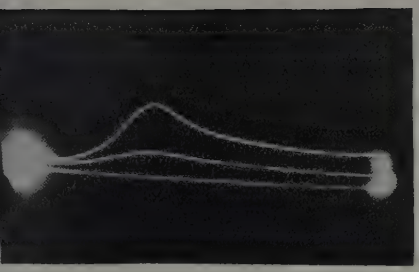


Рис. 1. Осциллограмма первой катодной волны UO_2^{2+} в 0,05 N $HClO_4$ + 0,45 N $NaClO_4$; $U = 0{,}34$ *в/сек*; $U_{=} = 0{,}08$ *в*; $U_{\sim} = 0{,}949$ *в*

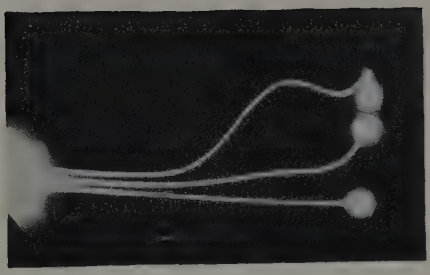


Рис. 2. Осциллограмма второй катодной волны уранил-иона в 0,05 N $HClO_4$ + 0,45 N $NaClO_4$; $U_{\sim} = 0{,}949$ *в*; $U = -0{,}4$ *в*; $v = 3{,}41$ *в/сек*

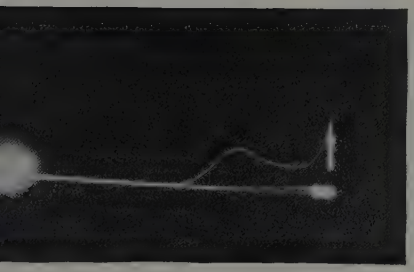


Рис. 3. Первая анодная волна урана в 0,05 N $HClO_4$ + 0,45 N $NaClO_4$; $v = 3{,}41$ *в/сек*; $U_{=} = -0{,}70$ *в*; $U_{\sim} = 0{,}949$ *в*. U развертки изменяется от —0,7 до 0,249 *в*

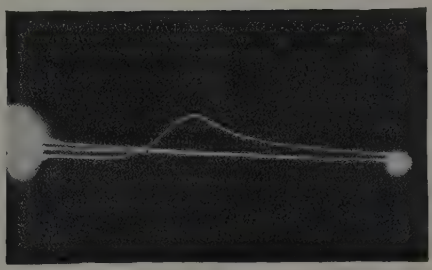


Рис. 4. Вторая анодная волна урана в 0,05 N $HClO_4$ + 0,45 N $NaClO_4$; $v = 3{,}41$ *в/сек*; $U_{=} = 1{,}20$ *в*; $U_{\sim} = 0{,}949$ *в*. U развертки изменяются от — 1,2 до —0,251 *в*

валентного состояния. Так как кривая фона при потенциалах, близких к потенциалу пика анодной волны, практически сливается с нулевой линией, то измерение анодного тока второй волны урана производилось от прямой линии до максимума; $I_п$ второй анодной волны равен 6,50 μa, $\varphi_п^{II} = 0{,}854$ $в$; $\varphi_{п/2}^{II} = -0{,}910$ $в$, $\varphi_п^{II} - \varphi_{п/2}^{II} = 0{,}056$ $в$, что совпадает с теоретическим значением для обратимой одноэлектронной реакции [5].

Степень обратимости электродного процесса проверялась также по изучению зависимости максимального тока урана от v как при катодной, так и при анодной поляризациях. Экспериментальные данные сопоставлялись с вычисленными по уравнению Рэндлса для обратимого процесса [6] и по уравнению Делахея для полностью необратимого процесса [7]. Катодная поляризация электрода в испытуемом растворе проводилась для первой и второй стадий электродного процесса соответственно при $U_= = 0{,}08$ $в$, $U_= = -0{,}4$ $в$ и отрицательном пилообразном напряжении $U_\sim = 0{,}949$ $в$. Анодная поляризация электрода в том же растворе для тех же стадий электрохимического процесса урана осуществлялась соответственно при $U_= = -0{,}70$ $в$, $U_= = -1{,}2$ $в$ и положительном пилообразном напряжении $U_\sim = 0{,}949$ $в$.

Коэффициент диффузии $D_{UO_2^{2+}}$ в 0,05 N $HClO_4$ +0,45 N $NaClO_4$ определялся дифракционным микрометодом [8] и был равен $4{,}07 \cdot 10^{-6}$ $см^2/сек$. Данные о влиянии скорости изменения потенциала на $I_п$ первой и второй волн урана в 0,05 N $HClO_4$ + 0,45 N $NaClO_4$ сведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние скорости изменения потенциала на $I_п$ первой и второй волн урана в 0,5 N $HClO_4$ + 0,45 N $NaClO_4$ при 25°.

$c_0 = 10^{-6}$ $M/мл$; $D_{UO_2^{2+}} = 4{,}07 \cdot 10^{-6}$ $см^2/сек$; $S = 0{,}0109$ $см^2$. Однократная развертка. Задержка после отрыва капли 9,4 сек.

v, $в/сек$	$v^{1/2}$	Вычислено для первой волны урана $n = 1$: по уравнению Рэндлса $I_п = \mu a$	Вычислено для первой волны урана $n = 1$: по уравнению Делахея; $\alpha = 0{,}45$; $I_п$, μa	Найдено для первой катодной волны урана: $I_п$, μa	Найдено для первой анодной волны урана: $I_п$, μa	Найдено для второй катодной волны урана: $I_п$, μa	Вычислено для второй катодной волны урана $n = 2$: по уравнению Делахея; $\alpha = 0{,}21$: $I_п$, μa	Вычислено для второй катодной волны урана $n = 2$: по уравнению Рэндлса: $I_п$, μa	Найдено для второй анодной волны урана: $I_п^I$, μa
3,41	1,846	11,06	8,21	8,16	6,94	16,32	15,87	31,27	6,50
6,23	2,496	14,94	11,10	10,84	9,69	21,42	21,43	42,27	9,54
12,65	3,557	21,30	15,80	13,75	13,44	27,52	30,55	60,23	13,26
26,04	5,103	30,55	22,68	19,04	18,20	38,19	43,82	86,42	17,88

Совпадение теоретически вычисленных токов по Делахею для первой катодной волны урана с экспериментальными данными при средних v и значительное отклонение последних от $I_п$ по Рэндлсу подтверждает, что первая стадия восстановления UO_2^{2+} в этой среде протекает необратимо. Начиная с 12,65 $в/сек$, найденные значения $I_п$ становятся меньше вычисленных. По-видимому, небольшое уменьшение экспериментального тока вызвано влиянием движения поверхности ртути, которое при больших скоростях изменения потенциала приводит к некоторой деформации диффузионного слоя [1]. Максимальный ток первой анодной волны при всех значениях v практически сопадает с величиной первого катодного пика.

Отношение $I_п$ к току на падающей ветви кривой на расстоянии 0,2 $в$ от пика указывает, что реакция окисления пятивалентного урана отклоняется от обратимого процесса, так как $I_п/I_{0,2} = 1{,}6$, вместо значения 2,39, предусмотренного теорией для обратимого одноэлектронного процесса. К такому же заключению приводит и разница между потенциалами

пиков первой катодной и анодной волн урана. Найденные значения максимального тока для второй катодной волны урана хорошо согласуются с вычисленными $I_п$ по Делахею. Отклонение между теоретическими и экспериментальными данными не превышает 13% при самом большом значении v. Следовательно, вторая стадия восстановления урана представляет собой полностью необратимый процесс. Совпадение токов первого и второго анодного пиков при любых значениях v свидетельствуют, что вторая

Таблица 2

Константы скорости и свободные энергии активации для первой стадии двухступенчатого электродного процесса при катодной и анодной поляризациях UO_2^{2+} в 0,05N $HClO_4$ + 0,45N $NaClO_4$; $\alpha = 0{,}45$; $D_{UO_2^{2+}} = 4{,}07 \cdot 10^{-6}$ $см^2/сек$

(индексы k и a относятся к катодной и анодной волнам)

v, в/сек	$\varphi_{п,k}$, в	$k^{\circ}_{f,h} \cdot 10^3$ см/сек	$\varphi_{п,a}$, в	$k^{\circ}_{в,h} \cdot 10^3$, см/сек	ΔG_f, ккал/моль	ΔG_b, ккал/моль
3,41	—0,05	14,20	0,166	1,13	42,50	48,84
6,23	—0,101	7,83	0,175	1,27	43,99	48,55
12,65	—0,153	4,48	0,192	1,28	45,39	48,53
26,04	—0,203	2,67	0,208	1,29	46,69	48,51

анодная волна вызвана окислением трехвалентного урана только до четырехвалентного состояния и что скорость реакции диспропорционирования ионов UO_2^+, образованных в результате электролиза, равна нулю. К такому же выводу приводит и равенство катодного и анодного токов первой волны урана.

Константы скорости и свободные энергии активации для первой и второй стадий электродного процесса при катодной и анодной поляризациях UO_2^{2+} в 0,05 N $HClO_4$ + 0,45 N $NaClO_4$. Первая и вторая стадии восстановления урана рассматриваются изолированно, так как разница между потенциалами пиков первой и второй волн UO_2^{2+} составляет 0,77 $в$. Константы скорости прямого $k^0_{f,h}$ и обратного $k^0_{b,h}$ электродного процессов вычислялись по кинетическому уравнению для необратимого процесса [9]. Свободные энергии активации для ΔG_f и обратного ΔG_b электродного процесса вычислялись по формуле, приведенной в [10]. Наименьшее расстояние ρ, на которое может приблизиться UO_2^{2+} к поверхности ртути, было определено из значения D UO_2^{2+} в 0,05 N $HClO_4$ + + 0,45 N $NaClO_4$ и оказалось равным $5{,}3 \cdot 10^{-8}$ $см$ [11]. Все значения потенциалов в формулах для расчета констант и свободной энергии активации выражаются относительно нормального водородного электрода (н. в. э.). Барьерный коэффициент обратной реакции β для первой стадии электродного процесса равен 0,54. Сумма $\alpha + \beta$ близка к 1, что свидетельствует об отсутствии каких-либо побочных процессов.

Таблица 3

Константы скорости и свободные энергии активации для второй стадии $\alpha = 0{,}21$, $n = 2$, $D_{UO_2^{2+}} = 4{,}07 \cdot 10^{-6}$ $см^2/сек$

v, в/сек	$\varphi_{п,k}$, в	$k^{\circ}_{f,h} \cdot 10^3$ см/сек	ΔG_f, ккал/моль
3,41	— 0,824	45,80	76,44
6,23	— 0,911	14,90	77,08
12,65	— 0,952	10,85	77,82
26,04	— 1,024	4,80	79,65

Результаты вычисления приведены в табл. 2 и 3.

Данные табл. 3 подтверждают, что реакция перехода пятивалентного урана в четырехвалентное состояние связана с отнятием кислорода от иона UO^{+}_2, так как реакция $UO^{2+} + e \rightleftarrows UO^{+}$ протекает обратимо.

Выводы

1. Рассмотрен механизм восстановления UO^{2+}_2 и окисления продуктов электролиза на капельном ртутном электроде в 0,05 *N* $HClO_4$ + 0,45 *N* $NaClO_4$.
2. Катодный и анодный процессы первой волны урана протекают необратимо. Вторая стадия восстановления уранил-иона необратима. Второй анодный пик вызван окислением UO^{+} до UO^{2+}.
3. Вычислены константы скорости и свободные энергии активации для первой и второй стадий двухступенчатого электродного процесса UO^{+}_2.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
АН СССР

Поступила
18.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. П. Гохштейн и Гао Цай-шэн, Ж. физ. химии, **35**, 1961.
2. Г. С. Тюриков, К. И. Розенталь и В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, **32**, 1490, 1958.
3. Я. П. Гохштейн, С. В. Кузьмин, А. Ф. Волков, В. А. Янчевский, Бюл. Фил. Всесоюзного института научной и техн. информации, тема № 39, № II—58.172/15 1958; Заводск. лаборатория, 25, 1008, 1958.
4. А. Я. Гохштейн, Ж. аналит. химии, **14**, 458, 1959.
5. H. Matsuda, I. Ayabe, Z. Elektrochemie, **59**, 494, 1955.
6. J. E. Randles, Trans. Faraday Soc., **44**, 327, 1949.
7. P. Delahay, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1190, 1953.
8. Я. П. Гохштейн, Ж. физ. химии, **26**, 224, 1952; **33**, 1053, 1959.
9. А. Я. Гохштейн, Я. П. Гохштейн, Докл. АН СССР, **131**, 601 1960.
10. Я. П. Гохштейн, Л. А. Генкина, А. М. Демкин, Ж. физ. химии, **34**, 2308 1960
11. Некоторые проблемы современной электрохимии, под ред. Дж. Бокриса, Изд. иностр. лит., М., 1958.

OSCILLOGRAPHIC POLAROGRAPHY. KINETICS OF CATHODIC AND ANODIC POLARIZATION FOR UO^{2+}_2 IN $HClO_4$ SOLUTION

Ya. P. Gokhstein and ***Gao Tsai-shen*** *(Moscow)*

Summary

The cathodic and anodic processes of the first uranium wave in 0.05N $HClO_4$ + 0.45 N $NaClO_4$ are shown to be irreversible. Also irreversible is the second stage of UO^{2+}_2 reduction. The second anodic peak corresponds to oxidation of UO^{+} to UO^{2+}. Rate constants and free energies of activation have been calculated for both stages of the two-step electrodic process.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ H_2O_2 ПОД ВЛИЯНИЕМ $Ni(OH)_2$

Г. А. Богданов и Н. А. Коротченко

Каталитическое разложение перекиси водорода под влиянием ионов никеля и природа высших кислородных соединений никеля начали изучать давно.

Имеется мнение, что при взаимодействии перекиси водорода с соединениями никеля образуются продукты переменного состава, относящиеся к типу истинных перекисных соединений.

В 1908 г. Пеллини и Менегини [1] получили истинную перекись никеля $NiO_2 \cdot x\,H_2O$. Перекисное строение этому соединению придавал и Л. В. Писаржевский.

Существование остальных перекисей никеля как определенных химических соединений не установлено.

Несмотря на многочисленные попытки изучить свойства и методы получения перекисных соединений никеля, единого взгляда на их природу нет.

Цель нашей работы — применить кинетический метод для установления количества образующихся перекисей при взаимодействии $Ni(OH)_2$ с H_2O_2.

Экспериментальная часть

Известно, что соли никеля, отдельно взятые, не катализируют распад перекиси водорода ни в кислой, ни в нейтральной средах [2].

Мы изучили влияния ионов никеля на каталитический распад H_2O_2 в щелочной среде.

Методика изучения кинетики разложения H_2O_2 была волюмометрической. Реактивы $NiCl_2$, $NiSO_4$, NaOH, H_2O_2 применялись марки «х. ч.» Реакционная смесь бралась в количестве 24 *мл*: 20 *мл* H_2O_2, 2 *мл* катализатора $NiSO_4$, 2 *мл* бидистиллята.

Процесс каталитического распада H_2O_2 под влиянием солей никеля в щелочной среде является гетерогенным. Как показали контрольные опыты, проводимые без добавления солей никеля, гомогенное разложение H_2O_2 имеет практически ничтожное значение.

Осадок, образующийся в результате реакции,— хлопьевидный, зеленого цвета. Характер и цвет его во всех опытах оставались постоянными от начала до конца реакции разложения H_2O_2.

Каталитическое разложение H_2O_2 в щелочной среде исследовалось во многих работах. В частности, Г. В. Купинская и Е. А. Шилов [4] изучили влияние солей меди. В их работе приводятся доказательства гетерогенности реакции распада перекиси водорода в щелочной среде

Влияние концентрации ионов OH^- на скорость катализа. Для изучения влияния концентрации гидроксильных ионов на процесс каталитического разложения H_2O_2 брались следующие концентрации раствора NaOH($c = 10^{-3}M$): 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 32,0; 64,0.

Концентрация катализатора $NiSO_4$ во всех случаях оставлялась постоянной и равной $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ *М*.

Опыты проводились при 25° и начальной концентрации перекиси водорода 0,15 *моль/л*.

Результаты опытов представлены на рис. 1, из которого видно, что при любой концентрации ионов OH^- скорость реакции в самом начале

процесса резко падает, затем она уменьшается относительно медленно в соответствии с наличной концентрацией субстрата. Для $c_{OH^-} > 8{,}0 \times \times 10^{-3} M$ скорость реакции в самом конце каталитического процесса тоже резко падает.

При малых значениях концентрации ионов OH^- (кривые *1*, *2*) скорость реакции небольшая. Однако с увеличением концентрации ионов OH^- в 4 раза, по сравнению с первоначальной ($16{,}0 \times \times 10^{-3} M$, кривая 3), скорость реакции возрастает в 8,8 раза. По мере увеличения концентрации до $64{,}0 \times \times 10^{-3} M$ скорость возрастает очень незначительно.

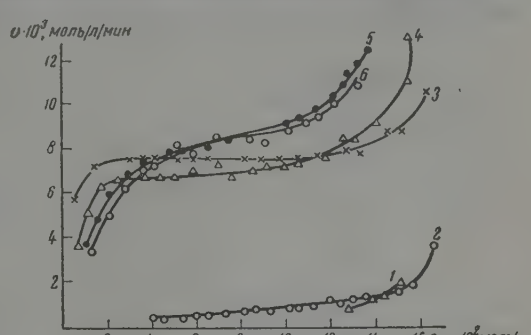


Рис. 1. Зависимость скорости катализа от концентрации ионов OH^-

Из характера кинетических кривых следует, что в ходе каталитического процесса образуются промежуточные соединения. Причем возникает не один, а несколько промежуточных продуктов, содержащих в своем составе различное количество перекисного кислорода. Константа распада k_2 промежуточного продукта, более богатого перекисным кислородом, значительно превосходит константу распада более бедного перекисным кислородом пероксида никеля k_1. Об этом свидетельствует резкое падение скорости в начале реакции и постепенное уменьшение ее при последующем разложении H_2O_2.

Анализ кинетических кривых показывает, что с увеличением концентрации OH^--ионов скорость реакции возрастает, следовательно, ионы OH^- повышают каталитическую активность промежуточных продуктов и сами принимают участие в их формировании.

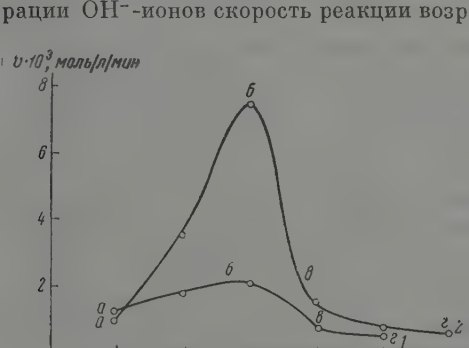


Рис. 2. Влияние концентрации катализатора на скорость разложения H_2O_2

Влияние концентрации катализатора. Зависимость скорости реакции от концентрации катализатора изучалась при двух различных концентрациях ионов OH^-: $c_{OH^-} = 8{,}0 \cdot 10^{-3} M$ и $c_{OH^-} = 16{,}0 \cdot 10^{-3} M$; $c_{H_2O_2} = 0{,}15$ *моль/л*; $t = 25°$.

Концентрация сульфата никеля изменялась от $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ до $40 \cdot 10^{-3} M$.

Результаты опытов представлены на рис. 2, из которого следует, что зависимость скорости от концентрации катализатора является сложной (кривые можно разбить на несколько участков); скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора при малых значениях концентрации $NiSO_4$ (участок *аб* кривой). Концентрация соли никеля, равная $5{,}0 \cdot 10^{-3} M$, является оптимальной; скорость процесса при этой концентрации достигает своего максимального значения. Дальнейшее увеличение концентрации $NiSO_4$ до $10 \cdot 10^{-3} M$ приводит к резкому снижению скорости катализа (участок *бв* кривой). Последующее увеличе-

ние концентрации катализатора сопровождается постепенным уменьшением скорости реакции (участок *вг* кривой).

Из сравнения кривых *1* и *2* видно, что характер функции v от f (f— концентрация катализатора) не зависит от концентрации ионов OH^-, при $c_{NiSO_4} = 5{,}0 \cdot 10^{-3}\ M$ обе кривые имеют максимум скорости катализа. Однако при большей концентрации ионов OH^- этот максимум более ярко выражен.

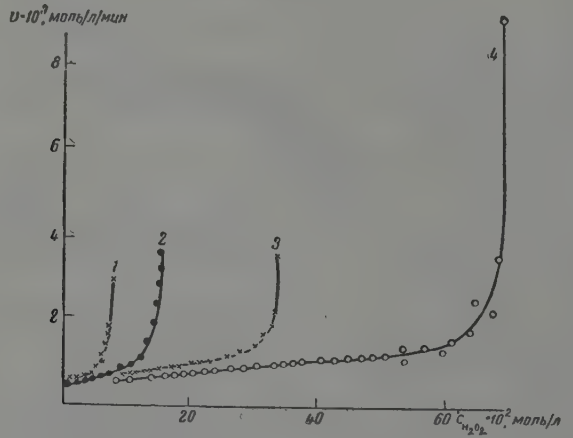


Рис. 3. Влияние различной начальной концентрации H_2O_2 на скорость катализа H_2O_2

Данные этих опытов приводят к выводу, что при $c_{NiSO_4} = 5{,}0 \cdot 10^{-3}\ M$ создаются оптимальные условия для образования промежуточных продуктов и резкого повышения их активности.

Вследствие этого дальнейшее исследование влияния различных факторов на кинетику катализа H_2O_2 велось именно при этой концентрации катализатора.

Влияние начальной концентрации H_2O_2. Для выяснения влияния начальной концентрации субстрата на скорость реакции брались следующие молярные концентрации перекиси водорода: 0,08; 0,016; 0,34; 0,69.

Остальные условия оставались постоянными : $t = 25°$, $c_{NaOH} = 0{,}008M$, $c_{NiSO_4} = 0{,}005\ M$.

На рис. 3 представлены данные опытов, где кривые 1, 2, 3, 4 соответствуют возрастающим значениям начальной концентрации H_2O_2.

Кинетические кривые имеют совершенно одинаковый характер: скорость реакции вначале резко падает, затем все кривые приближаются к реакции нулевого порядка. Обычно они близки друг к другу.

Следовательно, на скорость реакции начальная концентрация субстрата после резкого падения скорости в начале реакции заметного влияния не оказывает.

Значит, образование промежуточных продуктов — процесс обратимый, причем образование и распад промежуточных соединений протекают относительно быстро.

Влияние температуры. Кинетические кривые рис. 4 дают представление о влиянии температуры на скорость реакции распада H_2O_2.

Кривые 1, 2, 3, 4, 5 соответствуют 25, 35, 45, 55 и 65°; $c_{NaOH} = 8{,}0 \cdot 10^{-3}$ *M*; $c_{NiSO_4} = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ *M*; $c_{H_2O_2} = 0{,}15$ *моль/л*.

При увеличении температуры скорость реакции растет: в интервале 25—35° скорость возрастает в 2 раза, последующее увеличение температуры сопровождается меньшим ростом скорости реакции.

Следует отметить, что при 45 и 55° кинетические кривые мало отличаются друг от друга и во второй половине реакции почти накладываются друг на друга.

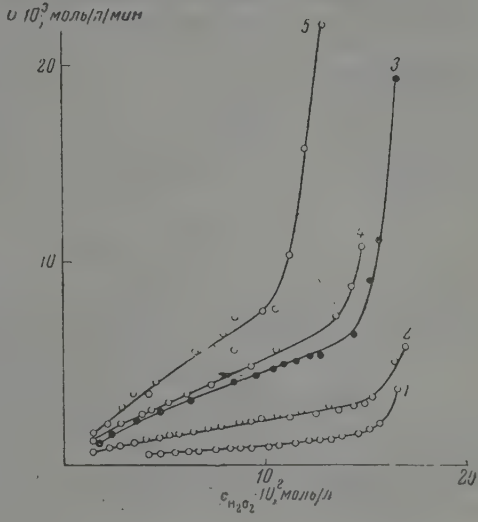


Рис. 4. Зависимость скорости катализа от различной температуры

Характер кривых при всех изученных температурах остается постоянным: в начале процесса наблюдается резкое падение скорости, а затем — постепенное снижение ее.

Для характеристики кинетики катализа были вычислены величины температурных коэффициентов и энергии активации *E*, которые представлены в таблице.

Из таблицы видно, что энергия активации вначале увеличивается, затем резко падает, после чего вновь возрастает. Изменение энергии активации с температурой является подтверждением высказанной мысли об образовании нескольких перекисей никеля, описанию которых отводится последний раздел наших исследований.

t, °C	γ	*E*, ккал/моль
25	2,26	14,86
35	2,18	15,47
45	1,06	1,28
55	1,60	10,34
65		

Получение перекисей никеля. По характеру кинетических кривых, полученных на основании опытов, проведенных при различных условиях, можно сделать вывод, что при каталитическом разложении H_2O_2 в присутствии солей никеля в щелочной среде образуются промежуточные соединения с разными химической и физической характеристиками.

Для выделения промежуточных продуктов мы пользовались следующей методикой: к 10 *мл* насыщенного спиртового раствора $NiCl_2$ прибавляли 10 *мл* 55%-ной H_2O_2. Реакционная смесь охлаждалась сухим льдом до $-35 \div 40°$. К охлажденной смеси прибавляли небольшими порциями при непрерывном перемешивании предварительно охлажденный 20%-ный раствор NaOH (10 *мл*); при этом сразу же выпадал осадок цвета морской зелени.

Для завершения реакции смесь оставлялась на сухом льду на 20—30 мин., затем продукт осаждался сильно охлажденным этиловым спиртом (50—75 *мл*).

Реакционная смесь оставлялась на сухом льду еще 40—50 мин., после чего полученный продукт отделялся от маточного раствора фильтрованием с применением вакуума и сильного охлаждения сухим льдом, при этом он промывался на фильтре 6—8 раз сильно охлажденным спиртом.

Продукт анализировался на содержание в нем перекисного кислорода газометрическим методом.

Сначала выделенное соединение разлагалось при комнатной температуре, затем на газовой горелке.

Процесс разложения завершается уже при комнатной температуре (цвет продукта становится темно-зеленым), окончательное разложение его наступает только при более высокой температуре (продукт преобретает ярко-зеленый цвет, характерный для $Ni(OH)_2$).

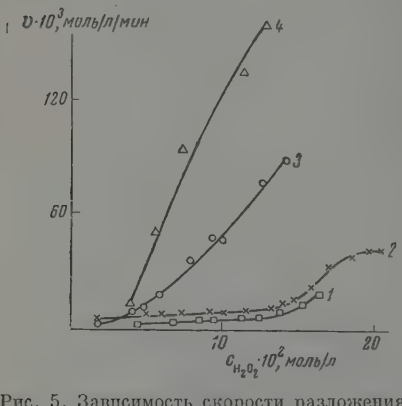


Рис. 5. Зависимость скорости разложения пероксидов никеля от температуры

Сухие остатки после удаления перекисного кислорода высушивались до постоянного веса в муфельной печи при 250° и анализировались на содержание в них никеля по методу Л. А. Чугаева.

Состав сухого остатка после удаления из него перекисного кислорода соответствовал формуле NiO.

Результаты анализов показали, что соотношения перекисного кислорода к 1 *M* NiO в среднем равняются 1 : 2, точнее, эти отношения имеют своим пределом 2, изменяясь в интервале 0,5 — 2.

На основании анализов формула высшего пероксида никеля $NiO_2 \cdot 3H_2O_2$.

Продукт цвета морской зелени при комнатной температуре неустойчив и разлагается на воздухе и в воде с выделением перекисного кислорода.

На воздухе данная перекись никеля переходит в перекись никеля с меньшим содержанием кислорода NiO_2 (продукт темно-зеленого цвета, более устойчивый).

Результаты наших опытов допускают возможность разложения $NiO_2 \times \times 3H_2O_2$ с постепенной потерей перекисного кислорода по схеме:

$$NiO_2 \cdot 3H_2O_2 \rightarrow NiO_2 \cdot 2H_2O_2 \rightarrow NiO_2 \cdot H_2O_2 \rightarrow NiO_2.$$

Таким образом, наши исследования, с одной стороны, подтвердили опыты Пеллини и Менегини [1], а с другой — привели к получению нового пероксида.

Для окончательного решения вопроса о числе перекисей никеля нам кажется интересным применить в дальнейшем метод физико-химического анализа в системе $Ni(OH)_2 + H_2O_2 + H_2O$.

К и н е т и к а р а с п а д а п е р о к с и д а н и к е л я. Кинетика разложения пероксида никеля изучалась волюмометрическим методом как в твердом состоянии при низких температурах (от —15 до 0°), так и в водном растворе от 0 до 25°.

Кинетические кривые, полученные при разложении пероксида никеля в твердом состоянии, показывают, что распад пероксида при данных температурах протекает с большой скоростью, причем при —10° в 1,3 раза быстрее, чем при —15°.

Характер кривых такой же, как и кинетических кривых распада H_2O_2; он указывает на переход высшего пероксида никеля в пероксид с меньшим содержанием перекисного кислорода.

Наиболее характерны данные, полученные при исследовании разложения пероксида никеля в водном растворе (небольшую порцию пероксида растворяли в 12 *мл* бидистиллята).

На рис. 5 представлена зависимость скорости распада от изменения концентрации перекисного кислорода в пероксиде (в пересчете на H_2O_2). Кривые 1, 2, 3, 4 соответствуют 0, 5, 15 и 25°.

Разложение перекиси никеля протекает настолько быстро, что измерить скорость распада на протяжении всего процесса волюмометрическим методом при 15 и 25° не представилось возможным, поэтому на рис. 5 кривые 3, 4 не отражают весь ход распада высшего пероксида. Кинетические кривые 3, 4 показывают почти линейную зависимость v от c и соответствуют разложению NiO_2. Между тем, кинетические кривые 1, 2 отвечают распаду высшей перекиси, переходящей при разложении в низшую. Характерные переломы кривых 1, 2 в начале реакции такие же, какие наблюдаются при каталитическом разложении H_2O_2.

В работе принимали участие Г. Л. Петрова и Р. В. Колобкова, которым мы выражаем свою признательность.

Выводы

1. Исследовалась кинетика каталитического разложения H_2O_2 под влиянием $Ni(OH)_2$ в различных условиях. Полученные результаты позволяют утверждать образование, по меньшей мере, двух неустойчивых, индивидуальных перекисных соединений никеля.

2. Синтезированы и исследованы два пероксида никеля, один из которых не был известен в литературе. Соотношение констант распада полученных пероксидов $k_2 > k_1$ и характер их превращения согласуются с данными кинетики катализа; это указывает на то, что пероксиды данного состава являются промежуточными продуктами каталитического разложения H_2O_2.

Текстильный институт

Поступила
23.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Pellini u. D. Meneghini, Z. anargan. Chem., 60, 178, 1908; Ber., 42, 1516, 1909; Д. К. Горалевич, ЖРФХО, 62, 1577, 1930.
2. Г. А. Богданов и А. И. Пастухова. Ж. физ. химии, 27, 1557, 1953.
3. Е. И. Шпитальский, ЖРФХО, 60, 1085, 1910; Г. А. Богданов, Ж. физ. химии, 24, 1450, 1950.
4. Г. В. Купинская и Е. А. Шилов, Рефераты трудов Ивановского химико-технологического института, 1949.

CATALYSIS OF H_2O_2 IN THE PRESENCE OF $Ni(OH)_2$

G. A. Bogdanov and *N. A. Korotchenko (Moscow)*

Summary

The kinetics of the $Ni(OH)_2$ catalyzed H_2O_2 decomposition have been investigated with respect to various conditions of the medium, to the temperature and to the initial concentration of the substrate. In all cases the kinetic curves in rate-substrate concentration coordinates exhibit a break in the initial stage of the process, bearing evidence of the formation of at least two nickel peroxides. The temperature dependence of the activation energy also leads to this conclusion. The validity of this assumption has been confirmed by the synthesis of two nickel peroxides. The decomposition constants of the latter as well as the nature of their reactions are in complete accord with kinetic data of the catalytic reaction.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ОТ ДАВЛЕНИЯ

А. П. Глазкова и И. А. Терешкин

Скорость горения взрывчатых веществ, как правило, растет с давлением. В случае летучих взрывчатых веществ влияние давления в основном объясняется увеличением скорости химической реакции в газовой фазе. Соответственно, по зависимости скорости горения от давления можно судить о порядке реакции, определяющей распространение горения. К сожалению, имеется мало экспериментальных данных в указанном направлении. Большинство проведенных работ относится к низким давлениям [1]; в то же время при этих давлениях возможно влияние побочных факторов — теплопотерь во вне, незавершенности химического превращения и т. п. Поэтому представляло интерес изучить зависимость скорости горения от давления в большом интервале давлений для ряда соединений, относящихся к основным классам взрывчатых веществ (тротил, пикриновая кислота, тетрил, гексоген, тэн), а также для некоторых смесей (аммотол 80 : 20, нитроглицериновый порох, черный порох, смеси перхлората аммония с некоторыми горючими веществами).

Экспериментальная часть

Изучение процесса горения проводилось в бомбах постоянного давления на 350 и 1000 *атм* конструкции Института химической физики АН СССР. Сжигание взрывчатых веществ проводилось в атмосфере азота. Для опытов применялись столбики взрывчатого вещества диаметром 7 *мм*, запрессованного в трубки из органического стекла (толщина стенки 1 *мм*) до плотности, близкой к удельному весу. Применялась также бронировка образчиков прозрачным перхлорвиниловым лаком, толщина слоя которого после сушки составляла $\sim 0{,}1$ *мм*. Надежная бронировка боковой поверхности особенно важна при высоких давлениях, когда скорость распространения горения по поверхности голой шашки может быть во много раз больше нормальной.

Воспламенение образчиков производилось спиралью из нихромовой проволочки диаметром 0,5 *мм*, после воспламенения спираль автоматически отходила от поверхности образчика, чем устранялось ее возможное влияние на горение.

Процесс горения фотографировался на движущуюся пленку фоторегистра с длиною окружности барабана 25,2 *см*. Скорость вращения фоторегистра могла изменяться по желанию экспериментатора от 0,05 до 7,5 *об/сек*.

Фотографирование производилось через объектив «Юпитер-11» с фокусным расстоянием 13,5 *см* и светосилой 1 : 4. В некоторых опытах применялся объектив РО2 ($F = 7{,}5$ *см*, светосила 1 : 2). На получаемых снимках фиксируется собственное свечение горения в виде полосы, угол наклона которой зависит от соотношения скоростей горения взрывчатого вещества и вращения пленки. Яркость свечения при горении взрывчатых веществ различна, поэтому для получения снимков, на которых четко была бы видна граница фронта, было целесообразно в некоторых случаях уменьшать интенсивность свечения диафрагмированием и применением различных светофильтров. По этой причине интенсивность свечения на фотоснимках не соответствует истинной. Скорость горения рассчитывалась по формуле

$$u_м = \frac{Ln\delta \operatorname{tg}\alpha}{k},$$

где $u_м$ — массовая скорость горения, $г/см^2 \cdot сек$; L — длина окружности барабана фоторегистра, *см*; n — число оборотов барабана, сек; α — угол наклона линии фронта горения к горизонтали; δ — кубическая плотность образчика, $г/см^3$; k — уменьшение образчика на пленке.

Для точного определения величины k образчик укреплялся на латунном трафарете, снабженном двумя полосками, расстояние между которыми было точно измерено. На снимках эти полоски хорошо видны. Точность определений составляла $\pm$ 5%.

Результаты исследования для нитросоединений тротила и пикриновой кислоты представлены на рис. 1 и 2, из которых следует, что в интервале давлений от минимального, при котором горение распространялось в данных условиях опыта, и до 1000 *атм* скорость горения тротила и пикриновой кислоты линейно растет с давлением:

$$u_м = A + Bp, \qquad (1)$$

член A мал, так что зависимость близка к прямой пропорциональности. Фотографии показывают, что горение протекает при всех давлениях с постоянной скоростью, если только отсутствует зазор между столбиком взрывчатого вещества и оболочкой.

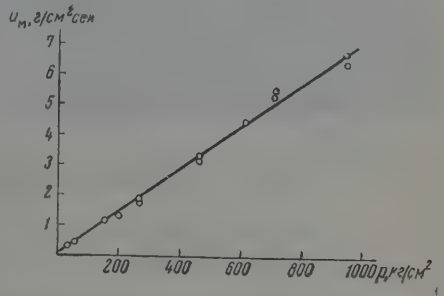


Рис. 1. Зависимость скорости горения тротила от давления

На рис. 3 представлены типичные снимки горения этих веществ. Снимки *а* и *б* относятся к тротилу при 125 и 705 *атм*, *в* и *г* — к пикриновой кислоте при 75 и 705 *атм*. Рис. 3, *а*, получен без светофильтра и обнаруживает любопытное явление, наблюдавшееся для ВВ с сильно отрицательным кислородным балансом, образующих при горении большое количество сажи: зона продуктов горения быстро на небольшом расстоянии от поверхности ВВ становится темной, очевидно, потому, что свечение поглощается осевшей на стенках трубки сажей. В то же время, поскольку свечение обладает большой интенсивностью, оно при участии стенок трубки обусловливает сильную освещенность несгоревшей части столбика светлого, особенно белого вещества. В итоге получается картина, в известной мере противоположная обычной,— светится несгоревшее вещество, а темными получаются продукты горения. Если ослабить при помощи светофильтра или диафрагмы свечение, как это сделано в опыте, представленном на рис. 3, *в*, то становится видна граница фронта и не сгоревшего вещества. Узкая яркая полоса здесь изображает зону свечения между границей раздела: ВВ — продукты, с одной стороны, и продукты горения — сажа, с другой.

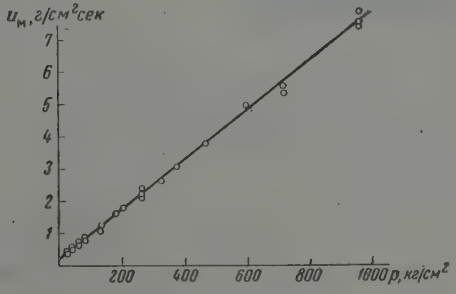


Рис. 2. Зависимость скорости горения пикриновой кислоты от давления

При высоких давлениях (рис. 3, *б* и *г*) скорость движения продуктов горения больше и они срывают кусочки сажи со стенок и становятся видимыми. По наклону световых следов можно оценить скорость движения продуктов горения (на рис. 3, *б* она составляет ~0,5 *м/сек*) и их температуру (~ 1260°К). На рис. 3, *б*, свечение было ослаблено не настолько сильно, чтобы полностью устранить свечение несгоревшего тротила и оно наблюдалось в виде неширокой полосы с размытым нижним краем. На рис. 3, *г*, свечение столбика ВВ в отраженном свете полностью устранено соответствующим диафрагмированием и нижняя граница свечения резкая. Свечение прифронтовой части столбика несгоревшего ВВ на-

блюдалось и для веществ, не образующих сажи, но горящих с ярким пламенем, например для тэна.

На рис. 4 показана зависимость скорости горения от давления для тетрила. В области от 250 до 1000 *атм* скорость горения также может быть выражена линейной зависимостью: $u_м = 0{,}04 + 0{,}0114\ p$; ниже 250 *атм* изменение скорости с давлением выражается соотношением $u_м = 0{,}063\ p^{0{,}695}$.

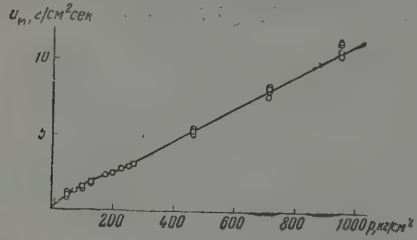


Рис. 4. Зависимость скорости горения тетрила от давления

Чтобы проверить, не сказываются ли на величине скорости характеристики оболочки, были поставлены сравнительные опыты при 1000 *атм* для образцов тетрила, покрытых слоем перхлорвинилового лака (~0,1 *мм*) и запрессованных в плексигласовые трубки. Значения скоростей горения получились соответственно равными 11,6; 11,7; 10,7 и 11,0 *г/см²·сек*. В перхлорвиниловом лаке скорость горения несколько больше, чем в плексигласовой трубке. Возможно, толщина слоя перхлорвинилового лака была недостаточна, чтобы полностью устранить явление поверхностного распространения, наблюдающееся при горении тетрила в отсутствие оболочки. Рис. 5 изображает зависимость $u_м = f(p)$ для гексогена. Скорость его горения значительно больше, чем нитросоединений ароматического ряда и даже ароматического нитрамина — тетрила. Разброс точек, особенно при давлениях выше 200 *атм*, велик, поэтому линейное выражение зависимости скорости горения от давления следует рассматривать как приближенное. Горение гексогена при 1000 *атм* иногда проходило с проскоками, по-видимому, вследствие растрескивания [2] образца, ведущего к проникновению газов в глубь его. Такое растрескивание легко наблюдать при горении столбика максимально уплотненного гексогена при атмосфрном давлении, а также после затухания горения в этих условиях (рис. 6). То обстоятельство, что гексоген способен гореть при малых диаметрах, позволило определить скорость горения вплот до атмосферного давления. Как видно из рис. 5, при давлениях до 50 *атм* скорость быстрее падает при понижении давления, чем в интервале 50—150 *атм*. На рис. 7 представлены фотографии равномерного и неравномерного (с проскоками) горения гексогена при 1000 *атм*.

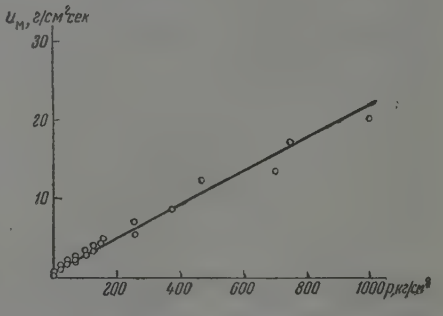


Рис. 5. Зависимость скорости горения гексогена от давления

Из нитроэфиров изучались тэн (16—750 *атм*) (рис. 8), а также дина (рис. 9). Скорость горения тэна во всем интервале растет с давлением линейно. Однако у дины выше 100 *атм* скорость начинает расти с давлением быстрее. Ввиду опасности прессования дины образцы ее готовились заливкой, и сплошность их могла быть низкой. Поэтому трудно сказать, является ли указанное увеличение скорости следствием проникновения горения в зазоры, или оно является особенностью данного химического

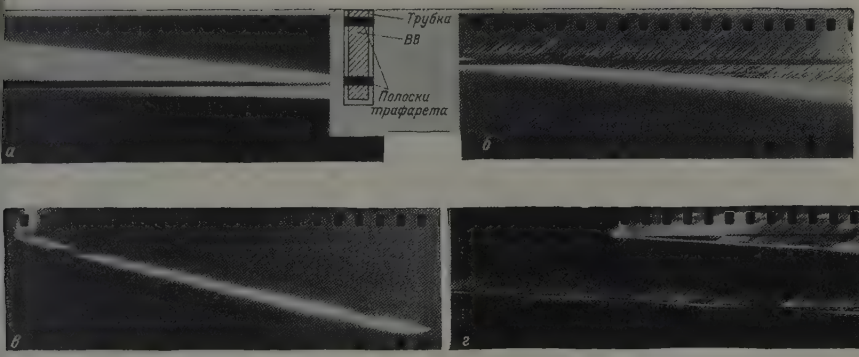


Рис. 3. Фотографии горения тротила и пикриновой кислоты; *а* и *б* — тротил при 125 и 705 *атм*, *в* и *г* — пикриновая кислота при 75 и 705 *атм*

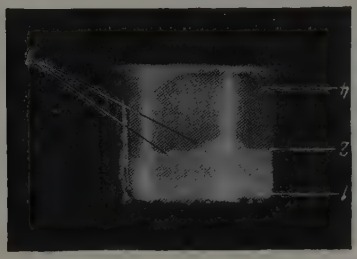


Рис. 6. Фотография трещин, образовавшихся при затухании горения гексогена на воздухе: *1* и *2* — прогревшийся слой (~ 3 *мм*), покрытый сетью трещин и ставший менее прозрачным; *3* — трещины, образовавшиеся при горении; *4* — неизмененная часть образца. Увеличено в 3 раза

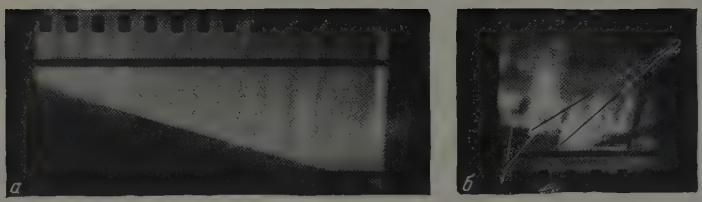


Рис. 7. Фотографии горения гексогена при 1000 *атм*: *а* — равномерное горение гексагена в плексигласовой трубке; *б* — неравномерное (с проскоками) горение; *1* — участки равномерного горения, *2* — проскоки

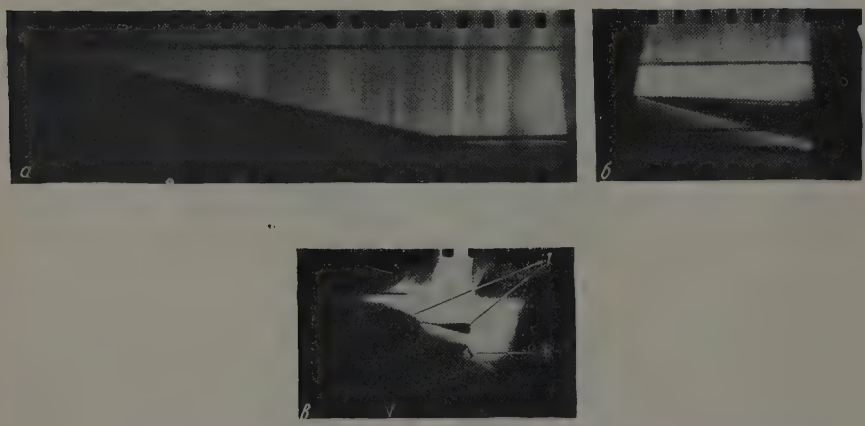


Рис. 10. Фотографии горения тэна: *а* — в стеклянной трубке при 50 *атм*; *б* — в оболочке из перхлорвинилового лака при 258 *атм*; *в* — неравномерное (с проскоками) горение тэна при 695 *атм*; *1* — участки равномерного горения, *2* — проскоки

соединения, может быть связанной, в частности, с ее низкой температурой плавления [3[.

Типичные фотографии горения тэна в стеклянной трубке (50 *атм*) и цилиндрической шашки, изолированной перхлорвиниловым лаком при 258 *атм*, приведены на рис. 10. В последнем случае, вследствие действия горячего пламени, перхлорвиниловый лак теряет свою прозрачность, поэтому на снимке видно свечение над верхней частью оболочки, а также свечение части несгоравшего образчика, непосредственно прилегающей к фронту горения. На рис. 10, *в*, показано неравномерное (с проскоками) горение тэна при давлении 695 *атм*.

Из смесей были изучены нитроглицериновый (28%) порох, амматол 80 : 20, черный порох и смеси перхлората аммония с горючими.

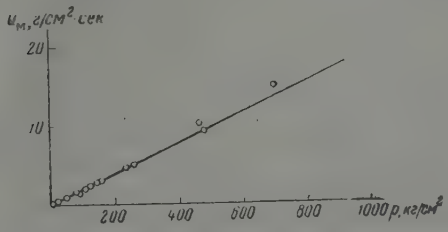


Рис. 8. Зависимость скорости горения тэна от давления

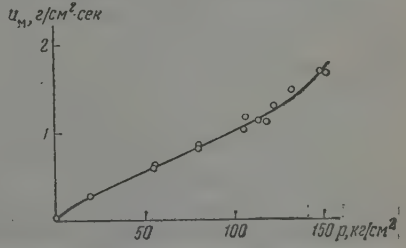


Рис. 9. Зависимость скорости горения от давления для литой дины

До 50 *атм* скорость горения нитроглицеринового пороха растет с давлением по закону $u_м = 0{,}12 + 0{,}0158\, p^{0{,}95}$, близкому к установленному ранее К. К. Андреевым и А. П. Бакеевым [4], от 50 до 1000 *атм* этот рост идет медленнее и может быть выражен формулой $u_м = 0{,}62 + 0{,}00926\, p$. Опыты проводились с цилиндрами двух диаметров: 5 и 9 *мм*. Величина скорости горения в обоих случаях в пределах ошибки опыта одна и та же. На графике 11 показана зависимость скорости горения пороха в интервале давлений от 10 до 250 *атм*. Характер снимка при горении пороха аналогичен таковому для тэна.

Горение аммотола 80 : 20 изучалось для образчиков, запрессованных в плексигласовые трубки. Амматол начинает устойчиво гореть при диаметре 7 *мм* при 145 *атм*. Как видно из рис. 12, в интервале давлений от 150 до 300 *атм* скорость горения растет с давлением несколько медленнее, чем по линейному закону; начиная с 400 *атм*, рост скорости может быть выражен уравнением $u_м = -0{,}58 + 0{,}00554\, p$. Общий характер зависимости аналогичен наблюдавшейся для тетрила.

Рис. 13 показывает зависимость скорости горения от давления (1—1000 *атм*) черного пороха. Нами применялся ружейный порох № 1. Перед прессованием в трубки из органического стекла он измельчался. Те особенности горения, которые отличают нитроглицериновый порох от большинства индивидуальных низкомолекулярных взрывчатых веществ, в случае черного пороха выражены гораздо более резко. При давлении приблизительно 30 *атм* скорость растет с давлением быстро, дальше же ее рост резко замедляется. Если выразить этот рост в интервале 200—400 *атм* прямой линией типа (1), то значение A окажется равным 7,20, т. е. в 2000 раз превышающим значение B (для нитроглицеринового пороха отношение $A/B = 65$). Другим возможным и охватывающим более широкий интервал давления выражением зависимости скорости горения является степенная формула

$$u_м = Bp^{\nu}, \qquad (2)$$

справедливая при давлениях от 10 до 1000 *атм*. Отличие черного пороха

от нитроглицеринового состоит также в том, что скорость горения черного пороха значительно выше; особенно велика эта разница при малых давлениях, однако она уменьшается с давлением; если зависимость $u_м = 2{,}30\ p^{0{,}216}$ для черного пороха сохранится и при давлениях выше 1000 *атм*, то при давлении 1050 *атм* скорость его горения станет равной, а при больших давлениях — меньше скорости горения нитроглицеринового пороха.

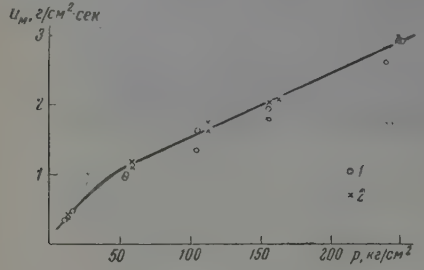


Рис. 11

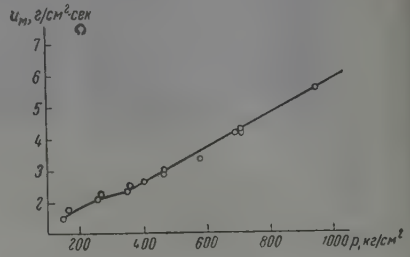


Рис. 12

Рис. 11. Зависимость скорости горения нитроглицеринового пороха от давления до 250 *атм*: 1 — для образчиков диаметром 5 *мм*; 2 — для образчиков диаметром 9 *мм*

Рис. 12. Зависимость скорости горения от давления амматола 80 : 20

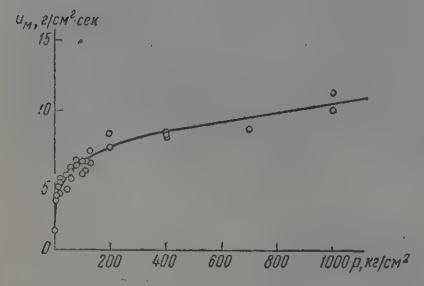


Рис. 13

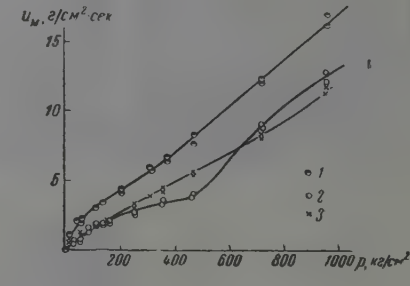


Рис. 14

Рис. 13. Зависимость скорости горения черного пороха от давления

Рис. 14. Зависимость скорости горения от давления для стехиометрических смесей перхлората аммония с горючими: *1* — с парафином, *2* — с коксом, *3* — с сахарозой

Зависимость скорости горения стехиометрических смесей трех горючих — парафина, сахарозы и кокса — с перхлоратом аммония изображена на рис. 14.

При умеренно повышенных давлениях скорость горения растет медленнее: не пропорционально давлению и сходно с тем, как это наблюдалось для амматола и тетрила. Выше 400—500 *атм* рост скорости с давлением существенно убыстряется. Интересно отметить, что на большей части изученного диапазона давлений (до 150 и выше 600 *атм*) скорость горения смесей на основе кокса и сахарозы меньше, чем скорость горения самого перхлората аммония.

Значения коэффициентов в формуле $u_м = A + Bp^ν$ для всех изученных веществ сведены в таблице; в ней для наглядности сопоставления приведены значения скоростей горения при 100 *атм* *, а также расчетные температуры горения.

* Предполагается, что при этом давлении достигается полнота прохождения химических реакций.

Значения коэффициентов A, B и ν в формулах (1) и (2) для ряда взрывчатых веществ

Взрывчатое вещество	A	B	ν	Интервал давлений, в котором справедлива формула, *атм*	Значения скорости горения при 100 *атм*	Температура горения $T°$, K
Тротил	0,04	0,00716	1	20 — 950	0,756	1980
Пикриновая кислота	0,14	0,00805	1	25 — 950	0,945	2475
Тетрил	0 0,04	0,0630 0,0114	0,695 1	10 — 250 250 — 950	1,55	2775
Гексоген	0,90	0,0216	1	100 — 1000	3,06	3510
Тэн	0	0,0193	1	15 — 750	1,93	3880
Дина	0,118	0,00902	1	20 — 100	1,02	3090
Нитроглицериновый (28%) порох	0,12 0,62	0,0158 0,00926	0,95	10 — 50 50 — 950	1,55	2370
Черный порох	0	2,30	0,216	10 — 1000	5,91	
Амматол 80 : 20	0 —0,58	0,0104 0,00554	0,85	160 — 350 400 — 950		2720

Мы видим, что, вообще говоря, наблюдается известное соответствие между скоростью горения и температурой. Однако есть и отчетливые исключения: твердые нитроэфиры — тэн и дина горят со скоростью, значительно меньшей, чем можно было бы ожидать по их температурам горения и по скорости их термического распада, при умеренных температурах, которая значительно больше, чем, например скорость распада нитросоединений ароматического ряда.

Начиная с умеренно повышенных давлений, преобладающей зависимостью скорости горения от давления является линейная, в ряде случаев близкая к прямой пропорциональности. По-видимому, это является следствием бимолекулярности реакции, ведущей процесс горения. Отклонения, наблюдающиеся при относительно низких давлениях, могут быть связаны с изменением завершенности реакций, особенно в смесях с компонентами различной реакционной способности, с переходом ведущей роли от одной реакции к другой, с изменением удельного веса реакции в конденсированной фазе. Последний фактор особенное значение может получать в случае смесей, включающих труднолетучие компоненты (нитроклетчатка в бездымном порохе, уголь и сера в черном).

Наши опыты проводились с веществами, принадлежащими к разным классам взрывчатых веществ, в том числе и с мощными взрывчатыми веществами (тэн и гексоген) и охватывали значительный диапазон давлений. Во всем этом диапазоне горение протекало по одному и тому же закону без сколько-нибудь выраженного ускорения, если только отсутствовали условия для проникновения горячих газов в глубь образца (наличие зазоров или возможность образования трещин в образце).

Таким образом, само по себе увеличение давления по крайней мере до 1000 *атм* не приводит к резкому ускорению горения, и причины наблюдающегося при известных условиях перехода горения в детонацию следует искать в других направлениях.

Авторы считают своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность проф. К. К. Андрееву за постоянный интерес и помощь в работе.

Выводы

1. Скорость горения тротила, пикриновой кислоты, гексогена, тэна и дины линейно растет с давлением.

2. Скорость горения тетрила, питроглицеринового пороха и амматола 80 : 20 при умеренно повышенных давлениях выражается уравнением вида (2), а при высоких давлениях — уравнением (1).

3. Зависимость скорости горения черного пороха во всем изученном интервале давлений выражается уравнением вида (2).

4. Увеличение давления до 1000 *атм* само по себе не вызывает нарушения устойчивости горения даже для таких мощных взрывчатых веществ, как тэн и гексоген.

Академия наук СССР
Интитут химической физики
АН СССР

Поступила
25.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Андреев, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, Госэнергоиздат, М., 1957.
2. К. К. Андреев, Научные доклады Высшей школы, № 2, 244, 1959.
3. W. I. Chute, K. G. Herring, L. E. Toombs a. George F. Wright, Canad. J. Res. 26, 89, 1948.
4. К. К. Андреев и А. П. Бакеев, Докл. АН СССР, 48, 595, 1945.

PRESSURE DEPENDENCE OF THE BURNING VELOCITY OF EXPLOSIVES

A. P. Glazkova and *I. A. Tereshkin (Moscow)*

Summary

The pressure dependence of the burning velocity of a number of explosives of various types and of some mixtures has been investigated over a wide range of pressures (up to 1000 atm) It has been found that in many cases the velocity increases linearly with the pressure. The increase in pressure to 1000 atm in itself does not disturb the stability of the burning process even for such powerful explosives as TEN and HEXOGEH.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

МЕТОДЫ и ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

МАССИВНЫЙ МИКРОКАЛОРИМЕТР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТ ГОРЕНИЯ *

В. В. Пономарев и Т. А. Алексеева

В настоящей статье дается описание массивного микрокалориметра, предназначенного для определения теплот горения органических веществ.

При конструировании этого калориметра имелось в виду следующее:

1. Создать калориметр по возможности малого теплового значения с тем, чтобы можно было с наименьшим ущербом в точности измерения определять теплоты горения веществ, доступных лишь в крайне ограниченных количествах (навеска вещества для опыта 10—20 *мг*).

2. Отказаться от применения калориметрической жидкости и сделать калориметр целиком металлическим.

3. Предусмотреть возможность качания калориметрической бомбы после сожжения в ней вещества, что необходимо для определения теплот горения веществ, содержащих серу, галоиды и другие элементы.

Калориметрическая бомба (рис. 1) представляет собой разъемный, скрепляющийся шестью винтами *6* (прокладка — тефлон) никелевый цилиндр высотой 45 *мм*, диаметром 50 *мм* и весом около 700 *г*. Шарообразное внутреннее пространство бомбы *1* имеет диаметр 25 *мм* и объем $\approx 8{,}2$ *см*^{3}. В него введены два изолированные от корпуса бомбы электрода *7*, служащие для зажигания вещества, и трубка для впуска кислорода, к которой прикреплена чашечка *2* со сжигаемым веществом. Наполнение бомбы кислородом осуществляется через отверстие *3*, которое герметически закрывается винтом *4* с сальниковым уплотнением. Для выхода кислорода из бомбы имеется отверстие *5*, закрывающееся винтом.

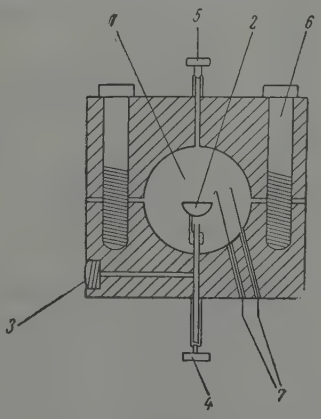


Рис. 1. Схема устройства калориметрической бомбы: *1* — внутреннее пространство бомбы, *2* — платиновая чашка с сжигаемым веществом, *3* — отверстие для наполнения бомбы кислородом, *4* — закрывающий отверстие винт, *5* — отверстие для выхода кислорода с закрывающим винтом, *6* — скрепляющие бомбу винты, *7* — электроды для зажигания вещества

Калориметром (рис. 2) является медный шар *4* диаметром 70 *мм* и весом около 1,5 *кг*, расположенный внутри герметически закрывающейся медной оболочки *3*. Между калориметром и оболочкой имеется зазор в 10 *мм*. Калориметр совершает качания (горизонтальная ось) в пределах 180°. Качания осуществляются при помощи кулисной передачи *5* от мотора *12*. Калориметр термоизолирован от остальных частей прибора при помощи костяных «пальчиков» *6*. В калориметре имеются два отверстия, в которые плотно входят два металлических стержня. Один стержень с бифилярно намотанной на

* Калориметр изготовлен в мастерских химического факультета МГУ.

него нихромовой проволокой ($R \cong 10$ *ом*) представляет собой малоинерционный нагреватель 7, который служит как для подъема температуры калориметра, так и для определения теплового его значения электрическим током. Другой стержень с навитой бифилярно платиновой проволокой диаметром 0,05 *мм* ($R \cong 50$ *ом*) представляет собой платиновый термометр сопротивления *8*, который позволяет измерять температуру калориметра. Платиновый термометр сопротивления является плечом мостовой схемы, служащей для измерения его сопротивления. В нижней части калориметра расположены два изолированных гнезда *9*, в которые входят контакты электродов для зажигания вещества, помещенного в бомбу. Провода от нагревателя, термометра сопротивления и зажигания выведены из калориметра через полую ось *13*. В калориметре

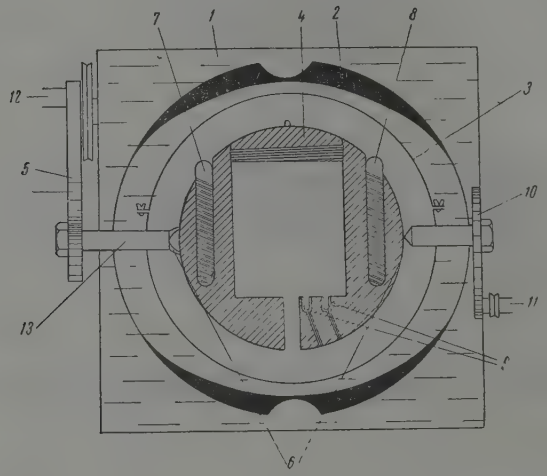


Рис. 2. Схема устройства микрокалориметра: *1* **— водная оболочка,** *2* **— мешалка,** *3* **— медная оболочка,** *4* **— медный шар,** *5* **— кулисная передача,** *6* **— костяные «пальчики»,** *7* **— нагреватель калориметра,** *8* **— термометр сопротивления,** *9* **— гнезда для электродов,** *10* **— зубчатая передача,** *11* **— мотор вращения мешалки,** *12* **— мотор качания бомбы,** *13* **— полая ось для вывода проводов,** *4***—завинчивающаяся медная крышка**

имеется цилиндрическая, завинчивающаяся крышкой *4* полость, в которую помещается калориметрическая бомба. Оболочка (рис. 2) представляет собой закрывающийся крышкой цилиндрический металлический, заполненный водой, сосуд *1* с круговой мешалкой оригинальной конструкции *2*. Мешалка состоит из двух дугообразных лопастей, вращение которых осуществляется через зубчатые передачи *10* от мотора *11*. Скорость мешалки (100 *об/мин*) обеспечивает хорошее перемешивание всей жидкости. Температура жидкости (вода) поддерживается постоянной ($21 \pm 0{,}01°$) при помощи контактного термометра, соединенного с электронным реле и электронагревателем.

Электрическая схема. Температура калориметрической системы (бомба и калориметр со всеми входящими в него деталями), как сказано, измеряется помещенным в калориметре платиновым термометром сопротивления, включенным в мостовую схему в качестве одного из четырех плеч моста (рис. 3). Остальные три плеча мостовой схемы ($в — г \cong 20{,}9$ *ом*, $б — в \cong 21{,}1$ *ом* и $а — б \cong 48{,}8$ *ом*) изготовлены из манганиновой проволоки, навитой бифиллярно на изолированный металлический стержень, и помещены в пробирку с трансформаторным маслом. Пробирка в свою очередь помещалась в оболочку калориметра, чем достигалось их термостатирование. Параллельно плечу $а — б$ в схему включался курбельный магазин сопротивления *1*. Равновесие плеч моста характеризовалось нулевым показанием зеркального гальванометра М-25/3, имеющим внутреннее критическое сопротивление, равное 33 *ом*, внешнее сопротивление — 13,6 *ом* и $T = 6{,}0$ сек. Чувствительность гальванометра была такой, что позволяла отмечать изменение температуры платинового термометра в 0,0005°. Гальванометр мог шунтироваться последовательно введенным шунтом с сопротивлениями 0, 33, 520, 1300, 12000 *ом*. Ток в мост подавался от аккумулятора и был равен

Таблица 1

Определение теплового значения микрокалориметра сжиганием бензойной кислоты

Начальный ход r_1, *ом*	Конечный ход r_n, *ом*	Начальная температура t_0	Конечная температура t_n	Подъем температуры Δt	Поправка на теплообмен Δv	Исправленный подъем температуры $\Delta t_{испр}$	Навеска бензойной кислоты, *г*	Вес х/б нити, *г*	тепловое значение, *кал/ом*	Отклонение
0,00034	0,000043	49,18855	49,29996	0,11141	+0,00052	0,11193	0,02003	0,00063	1154,85	—0,60
0,00033	0,000056	49,18846	49,29897	0,11141	+0,00086	0,11227	0,02003	0,00063	1151,35	+2,90
0,00033	0,000001	49,18837	49,29871	0,11034	+0,00092	0,11126	0,02000	0,00053	1156,40	—2,15
0,00038	0,000068	49,18818	49,29881	0,11063	+0,00125	0,11188	0,01998	0,00068	1154,38	—0,13

Среднее = 1154,25±1,45±0,13 %

Таблица 2

Определение теплоты горения глюкозы

Начальный ход r_0, *ом*	Конечный ход r_n, *ом*	Начальная температура t_0	Конечная температура t_n	Подъем температуры Δt	Поправка на теплообмен Δr	Исправлен подъем температуры $\Delta t_{испр}$	Навеска глюкозы, *г*	Вес х/б, нити *г*	Теплота горения, *кал/г*	Теплота горения, *ккал/моль*	ΔU_B, *ккал/моль*	ΔH_C, *ккал/моль*	Отклонение ΔH_C
—0,000251	+0,000129	49,18602	49,29583	0,10981	+0,00306	0,11287	0,03401	0,00093	3718,12	669,89	669,90	669,82	—0,64
—0,000331	+0,000097	49,18842	49,29826	0,10984	+0,00196	0,10984	0,03391	0,00078	3710,87	668,59	669,60	669,51	+0,66
—0,000258	+0,000120	49,18624	49,29578	0,10954	+0,00278	0,11232	0,03418	0,00063	3714,17	669,72	669,73	669,64	—0,47
—0,000249	+0,000127	49,18597	49,29466	0,10869	+0,00296	0,11165	0,03393	0,00071	3712,66	668,80	668,81	668,72	+0,45

Среднее = 669,17 ± 0,56 ± 0,08%

17 *ма*, что давало ток в ветви термометра $\cong 5{,}0$ *ма*. В электрической схеме имелся коммутатор тока, позволявший обнаруживать присутствие термотоков.

Порядок работы с калориметром. Навеска вещества, отвешенная на микровесах с точностью до 0,00001 *г*, прессовалась в специальном прессе и помещалась в чашечку бомбы. В бомбу наливалось 0,1 *мл* дистиллированной воды, электроконтакты соединялись платиновой проволочкой диаметром 0,05 *мм*, а проволочка с брикеткой вещества соединялась взвешенной хлопчатобумажной ниткой. Бомба завинчивалась, после чего через нее в течение пяти минут пропускался слабый ток кислорода. Винт *5* закрывался, и бомба наполнялась кислородом до давления 30 *атм*. Измерялось сопротивление цепи зажигания (от 0,8 до 1 *ом*), что давало возможность проверить наличие контакта и оценить постоянство тепла, выделяющегося при зажигании. Бомба помещалась в калориметр, который закрывался завинчивающейся крышкой *13*. Затем закрывалась и завинчивалась двенадцатью винтами внутренняя оболочка, внешняя оболочка заполнялась водой. Во внешней оболочке создавалась температура 21$\pm$0,01°, а в калориметре — электронагревателем температура, равная 20,7°, что в нашем случае отвечало сопротивлению 3238,0 *ом*. Затем через каждые 30 сек. снимались значения сопротивления *l* при нулевом значении гальванометра. После 30 таких отсчетов, составлявших начальный период, включался ток зажигания и снимался ход главного периода (30 отсчетов), за которым следовал конечный период (30 отсчетов). Из значений сопротивления *l* вычислялось все сопротивление a — b по отношению $\frac{NR}{N+R}$ (где R — сопротивление плеча a — $в$, равное 49,762 *ом*, N — значение сопротивления *l*), что и составляло отсчеты температуры, выраженной в *омах*. Во все определения вводилась поправка на теплообмен по формуле $\Delta v = r_0 n + r_n(30 - n)$, где Δv — поправка на теплообмен, r_0 — ход начального периода, r_n — ход конечного периода, n — число отсчетов главного периода, за которое температура поднималась на 60% от общего подъема ($\cong 2$).

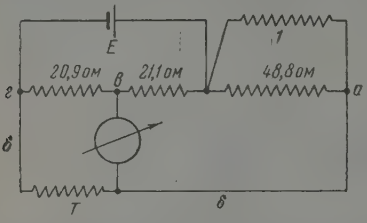


Рис. 3. Схема моста сопротивлений для измерения температуры калориметрической системы: *1* — магазин сопротивлений, *Т* — термометр сопротивления, *аб*, *бв* и *вг* — плечи моста, *б* — подводящие провода

Определение теплового значения калориметра. Тепловое значение калориметра было определено по сожжению бензойной кислоты (теплота горения 1 *г* бензойной кислоты, взвешенной в пустоте, принималась равной 6319 *кал* $_{15°}$ 1 *кал*$_{15°} = 4{,}1841$ *абс. дж.*). Для этого спрессованная навеска бензойной кислоты, взвешенная с точностью 0,00001 *г*, сжигалась в бомбе, при этом определялся подъем температуры, выраженный в *омах*. Тепловое значение вычислялось по формуле

$$W = \frac{Aa + Bb + Cc}{(r_n - r_0) + \Delta v},$$

где W — тепловое значение калориметрической системы, выраженное в *кал/ом*, A — изотермическая теплота горения 1 *г* бензойной кислоты, a — количество сгоревшей бензойной кислоты, B — теплота горения хлопчатобумажной нити (4115 *кал/г*), c — количество молей HNO_3, образовавшихся при горении, C — молярная теплота образования HNO_3 и растворения ее в воде, находящейся в бомбе (14,1 *ккал/моль*). Следует отметить, что в опытах по сжиганию бензойной кислоты и глюкозы (см. ниже) количество азотной кислоты было настолько мало, что не обнаруживалось титрованием 0,01 N раствором NaOH. Результаты определения теплового значения калориметра ($W = 1154{,}25 \pm 0{,}13\%$ *кал/ом*) по бензойной кислоте приведены в табл. 1.

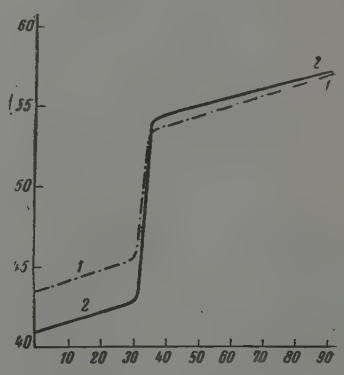


Рис. 4. Измерение сопротивления термометра при определении теплового значения микрокалориметра: *1* — нагревание электрическим током, *2* — сжигание бензойной кислоты. Ордината — показания магазина, абсцисса — отсчеты

Для проверки равномерности распределения тепла в калориметрической системе в нагреватель калориметра пропускалось определенное количество электричества за строго известное время; тогда по за-

кону Джоуля $Q = 0{,}2397\ I^2vt$ *кал* вычислялось тепло, полученное калориметром. На рис. 4 приведены кривые хода температуры, выраженной в *омах* в зависимости от времени опыта для случая горения в бомбе бензойной кислоты *2* или пропускания тока через нагреватель калориметра *1*. Совпадение этих кривых говорит об одинаковом характере распределения тепла, получаемого калориметром в том и другом случае.

Проверка абсолютной точности микрокалориметра проводилась по сожжению навески глюкозы, теплота горения которой хорошо известна и равна 669,58 *ккал/моль* [1]. Эти опыты проводились аналогично опыту с бензойной кислотой. Тепловое значение калориметрической системы принималось равным 1154,25 *кал/ом*, а результат вычислялся по формуле $Q = \dfrac{W\,\Delta t - Bb}{a}$, где W — изотермическая теплота горения *1 г* глюкозы, a — навеска глюкозы, W — тепловое значение калориметра, Δt — подъем температуры в опыте, выраженный в *омах* и исправленный поправкой на теплообмен, Bb — тепло, выделенное при горении хлопчатобумажной нити. Полученные данные приведены в табл. 2. Отклонение от литературного значения теплоты горения глюкозы равно 0,41 *ккал/моль*, что составляет 0,06%.

Авторы приносят глубокую благодарность проф. С. М. Скуратову за большую помощь, оказанную в работе, за просмотр статьи и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. M. Huffman. J. Amer. Chem. Soc., 60, 1400, 1938.

MASSIVE MICROCALORIMETER FOR HEATS OF COMBUSTION

V. V. Ponomarev and *T. A. Alekseeva (Moscow)*

Summary

A massive calorimeter has been described permitting the heats of combustion of organic compounds to be determined with an accuracy of 0.1% for 10—20 mg samples. A simplified bridge circuit for measuring the resistance of a platinum thermometer has been presented. The results of tests of the calorimeter have been given.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

ПРИБОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Н. Я. Турова

В настоящей статье описан прибор, использовавшийся в нашей лаборатории для измерения электропроводности неводных растворов галогенидов бериллия, характеризующихся, как известно, крайней гигроскопичностью.

Прибор отличается простотой конструкции, малыми размерами и обеспечивает полную изоляцию исследуемого раствора от доступа влаги воздуха. Приготовление и разбавление раствора осуществляется в самом приборе. Однократная загрузка вещества, предназначенного для растворения, позволяет измерять электропроводность в широком интервале концентраций.

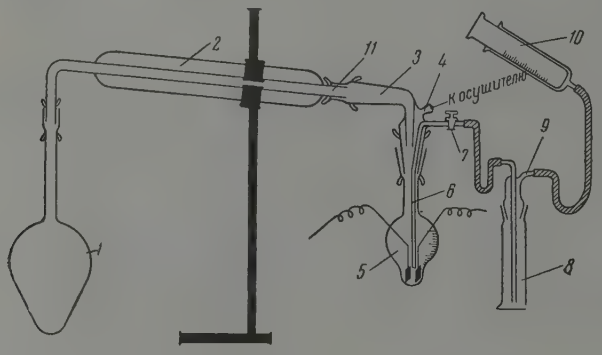


Схема прибора для определения электропроводности.

Схема прибора представлена на рис. Она состоит из перегонной колбы *1*, холодильника *2*, аллонжа *3* с отводом *4* и ячейки обычного типа с вертикальными платиновыми электродами *5*. В аллонж впаяна тонкая стеклянная трубка *6*, доходящая внутри ячейки до начала электродов. Наружная часть трубки снабжена краном *7* и с помощью короткой каучуковой трубки соединена с сосудом *8* для отбора проб раствора. Второй конец затвора сосуда *9* присоединен к стеклянному шприцу *10*. На стенках ячейки *5* нанесены деления, причем за единицу принят объем жидкости, находящейся ниже конца трубки *6*. Градуировка объема ячейки позволяет последовательно разбавлять растворы примерно в нужном отношении, точное же значение концентрации всякий раз устанавливается анализом пробы раствора, отобранной в сосуд *8*.

Электрическая часть установки была собрана по обычной схеме. Источником переменного тока служил звуковой генератор ЗГ-2А, в качестве нуль-индикатора использовался ламповый генератор без развертки. Измерения проводились при частоте 1500 *гц*.

Исходные твердые вещества (или растворы) загружались в ячейку в сухой камере [1], где в качестве осушителей использовались P_2O_5 и исследуемое вещество. Ячейка с хорошо пришлифованной пробкой взвешивалась до и после загрузки вещества, а затем присоединялась к прибору. Из колбы *1* в нее медленно перегонялся растворитель (тщательно абсолютированный) до полного растворения вещества. В случае высококипящих растворителей во время перегонки прибор через отвод *4* можно присоединять к вакууму, что позволяет, с одной стороны, значительно снизить температуру нагрева, а с другой — в нужный момент сразу приостановить перегонку. После введения растворителя раствор в ячейке подвергался тщательному перемешиванию путем вращения аллонжа *3* с ячейкой *5* вокруг шлифа *11*, соединяющего аллонж с холодиль-

ником. Далее весь прибор опускался на штативе таким образом, чтобы ячейка погрузилась в термостат, проводилось измерение электропроводности, а затем отбиралась проба раствора для анализа. Для этого открывался кран 7 и с помощью шприца 10 нужное количество раствора по трубке 6 засасывалось из ячейки в предварительно взвешенный сосуд 8. После этого кран 7 опять закрывался, сосудик с раствором 8 заменялся пустым и далее при той же последовательности операций проводились дальнейшие разбавления.

Анализ растворов галогенидов металлов как правило не представляет трудностей и может проводиться объемными методами (например, титрованием щелочью галоидоводородной кислоты, выделяющейся при гидролизе $MeГ_n$, или комплексометрически).

Для проверки работы прибора была измерена электропроводность растворов $MgBr_2$ в диэтиловом эфире. В системе $MgBr_2 2(C_2H_5)_2O$ — $(C_2H_5)_2O$ взаимная растворимость компонентов ограничена. Измерялась электропроводность верхнего слоя (раствора $MgBr_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ в эфире). Как следует из данных, приведенных в таблице, наши результаты хорошо совпали с данными В. А. Плотникова и В. И. Городыского [2].

Указанная система, как и исследованные нами системы $BeГ_2$ — R_2O [4], обладает малой электропроводностью (порядка 10^{-8} $ом^{-1} \cdot см^{-1}$) и весьма чувствительна к действию следов влаги. Поэтому полученные результаты свидетельствуют о том, что описанная схема прибора и методика работы являются вполне надежными.

Электропроводность растворов $MgBr_2 \cdot 2\ (C_2H_5)_2O$ в эфире при 18°

(емкость ячейки 0,516 $см^{-1}$)

Данные, полученные в работе		Данные [3]	
C_{MgBr_2} *, мол. %	$\varkappa \cdot 10^7$, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	C_{MgBr_2} **, мол. %	$\varkappa \cdot 10^7$, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$
0,28	6,4	0,32	12
0,37	16,0	0,40	17
0,47	31,2	0,41	21
0,70	54,0	0,43	24
0,92	68,1	0,51	35,5
1,17	77,5	0,53	44
		0,61	47

* Концентрация $MgBr_2$ в растворе определялась титрованием трилоном Б[3].

** В работе [2] ошибочно всюду указана в 10 раз большая концентрация $MgBr_2$ (в мол. %).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
27.VI.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Новоселова, К. Н. Семененко, Е. И. Ярембаш, А. С. Пашинкин, Зав. лаб. **21**, 857 1955.
2. В. А. Плотников, В. И. Городыский, Зап. Института Химии АН УССР 8, № 1, 3 1941.
3 Г. Шварценбах, Р. Пршибил, «Комплексометрия» 1958. Химиздат, стр. 84
4 Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, К. Н. Семененко, ЖНХ, 6, 1961.

APPARATUS FOR ELECTROCONDUCTIVITY DETERMINATIONS OF NON-AQUEOUS SOLUTIONS

N. Ya. Turova (Moscow)

Summary

An electroconductivity apparatus has been described, so designed as to ensure complete isolation from air humidity. Preparation and dilution of the solutions are carried out in the cell itself. Electroconductivities over a broad range of concentrations may be carried out with a single charge.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

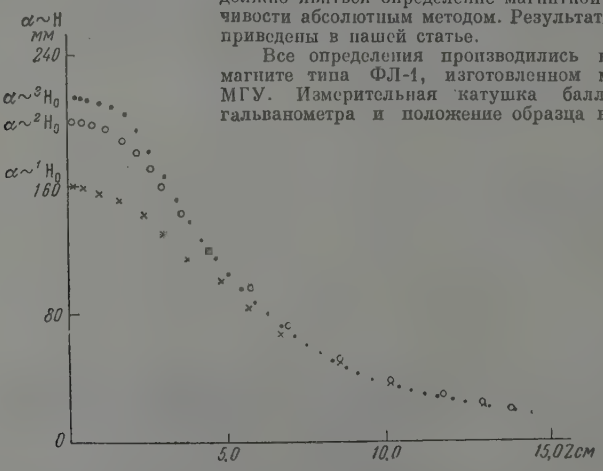
О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ФАРАДЕЯ В КАЧЕСТВЕ АБСОЛЮТНОГО. II

Ли Фэнь-И и В. Б. Евдокимов

В предыдущей статье [1] одним из нас было показано, что в случае использования полюсных наконечников в виде усеченных конусов напряженность магнитного поля как функция координат, центр осей которых совмещается с центром междуполюсного зазора, хорошо описывается эмпирической формулой

$$H = H_0 \exp\left(-\frac{1}{4\varepsilon^2} z^2\right), \qquad (1)$$

где H_0— напряженность магнитного поля в центре междуполюсного зазора, ε—координата максимума пондеромоторной силы $\left(\frac{dH^2}{dz}\right)_{макс}$. Непосредственная проверка формулы (1) баллистическим путем (см. рисунок) свидетельствует о том, что она достаточно хорошо выполняется, причем значения константы ε, найденные разными способами, удовлетворительно совпадают. Проверкой предлагаемого способа, естественно, должно явиться определение магнитной восприимчивости абсолютным методом. Результаты проверки приведены в нашей статье.



Все определения производились на электромагните типа ФЛ-1, изготовленном мастерскими МГУ. Измерительная катушка баллистического гальванометра и положение образца в магнитном поле фиксировались при помощи катетометра. Измерение пондеромоторных сил производилось компенсационным способом на микровесах с электромагнитным рейтером. В качестве объекта исследования была выбрана соль Моора, при этом абсолютным методом при 22° получены следующие значения магнитной восприимчивости (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что среднее значение магнитной восприимчивости равно 32,2$\pm$ $\pm$0,1) 10^{-6} CGS μ_0 с погрешностью 0,6% при весе образца около 5 *мг*. Вычисление восприимчивости производилось по формуле

$$\chi = \frac{\varkappa}{\rho} + \frac{\Delta w}{m} q, \qquad (2)$$

где $q = g \frac{\varepsilon \sqrt{2}}{H_0^2} l^{1/2}$ — константа поля, а Δw — привес в магнитном поле в *мг* после внесения поправки на привес пустой ампулы.

Абсолютным способом была также определена восприимчивость тщательно приготовленной воды интегральным методом (методом цилиндра).

Магнитная восприимчивость воды рассчитывалась по найденным привесам в магнитном поле и для расчета восприимчивости применялась формула (3)

$$\chi = \frac{\varkappa}{\rho} + \frac{\Delta w}{m} Q \,, \qquad (3)$$

где

$$Q = \frac{2gh}{H_0^2 \left\{1 - \exp\left(-\frac{1}{2\varepsilon^2} \cdot h^2\right)\right\}}$$

— константа поля при измерениях методом цилиндра. Нужно особенно подчеркнуть что формулу (3) можно использовать только для веществ, однородных по плотности

Таблица 1

Вес образца, г	$\chi \cdot 10^6$
0,00530	32,17
0,00520	32,14
0,00535	32,36
0,00520	32,14
0,00534	32,16
0,00515	32,10
0,00515	32,34

Таблица 2

Вес образца, г	Высота h, см	$-\chi \cdot 10^6$	t,° C
1,78930	8,2510	0,72131	22,8
1,79595	8,2860	0,72235	22,8
1,79445	8,2890	0,72125	22,8
1,79270	8,2675	0,72150	23,5
1,80840	8,3465	0,72250	23,0

Найденные значения восприимчивости воды приведены в табл. 2.

Таким образом, абсолютная величина магнитной восприимчивости воды при 23° по нашим данным равна

$$\chi_{H_2O} = -0{,}72198 \cdot 10^{-6} \mathrm{CGS}\mu_0$$

с погрешностью 5 на 10 000. Это значение полностью совпадает с определениями Ауэра [2], который дает следующие значения восприимчивости воды:— $0{,}72183 \cdot 10^{-6}$ при 20° и — $0{,}72224 \cdot 10^{-6}$ при 25° с погрешностью около 7 на 10 000.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
9.XI.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Евдокимов, Ж. физ. химии, 35, 1362, 1961.
2. H. Auer, Ann. Physik, 18, 593, 1933.

THE POSSIBILITY OF USING FARADAY'S METHOD AS AN ABSOLUTE METHOD

Li Feng-i and *V. B. Evdokimov (Moscow)*

Summary

It has been shown that Faraday's method may be used as an absolute method.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 7

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ОБОБЩЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ПЛАНКА — ГИББСА НА КАЛОРИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ СОСТОЯНИЯ

В. В. Сычев

Одним из дифференциальных соотношений термодинамики, описывающих поведение чистого вещества в критической точке, является так называемое уравнение Планка — Гиббса

$$\left(\frac{dp_\sigma}{dT_\sigma}\right)_к = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^\sigma_{v_к}, \qquad (1)$$

где dp_σ/dT_σ — производная от давления насыщения по температуре, $(\partial p/\partial T)^\sigma_v$ — производная, взятая в точке пересечения изохоры с линией насыщения*.

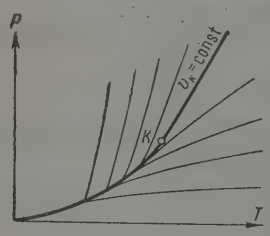


Рис. 1. Линия насыщения и критическая изохора в диаграмме $p - T$

Это уравнение показывает, что в критической точке на диаграмме $p - T$ линия насыщения и критическая изохора имеют общую касательную (см. рис. 1).

Соотношение Планка — Гиббса находит важное практическое применение для определения величины удельного объема вещества в критической точке.

Уравнение Планка — Гиббса может быть обобщено: соотношения, аналогичные этому уравнению, удается получить и для калорических поверхностей состояния.

Действительно, для поверхности $S - p - T$, где S — энтропия, из очевидного соотношения

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v, \qquad (2)$$

используя уравнение Максвелла

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \qquad (3)$$

и учитывая, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T}, \qquad (4)$$

получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S - \frac{C_v}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p. \qquad (5)$$

Поскольку в критической точке, как известно,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)^\sigma_{p_к} = 0, \qquad (6)$$

---

* Индекс σ относится к величинам на пограничной кривой, индекс к — к критической точке.

тогда как теплоемкость C_v в критической точке является конечной величиной, то из уравнения (5) получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^{\sigma}_{v_к} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^{\sigma}_{S_к} \tag{7}$$

и, следовательно, с учетом (1),

$$\left(\frac{dp_\sigma}{dT_\sigma}\right)_к = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^{\sigma}_{S_к}. \tag{8}$$

Аналогичным путем могут быть получены следующие уравнения:

$$\left(\frac{dp_\sigma}{dT_\sigma}\right)_к = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^{\sigma}_{U_к} \tag{9}$$

и

$$\left(\frac{dp_\sigma}{dT_\sigma}\right)_к = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^{\sigma}_{i_к}, \tag{10}$$

где U — внутренняя энергия, i — энтальпия.

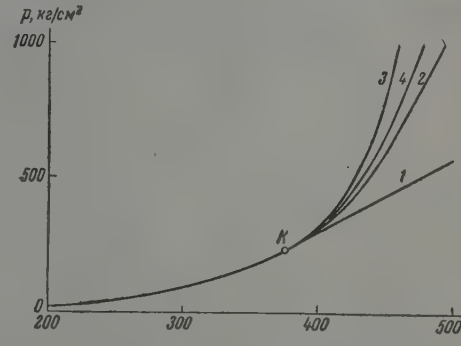


Рис. 2. Критические: *1* — изохора, *2* — изоэнтропа, *3* — изоэнтальпа и *4* — линия $V = \text{const}$ для воды; $U_к = 3{,}26$ *см³/г*, $S_к = -1{,}058$ *ккал/кг·град*, $U_к = 484{,}3$ *ккал/кг*, $i_к = 501{,}5$ *ккал/кг*

Из (8), (9) и (10) очевидно, что в критической точке на диаграмме $p - T$ линия насыщения, помимо критической изохоры, имеет общую касательную с изоэнтропой, изоэнтальпой и линией $U = \text{const}$.

На рис. 2 указанные соотношения иллюстрируются графиком, построенным по существующим опытным данным для воды.

Следует отметить также, что полученные уравнения, так же как и уравнение (1), разумеется, справедливы для любой точки внутри двухфазной области параметров состояния вещества.

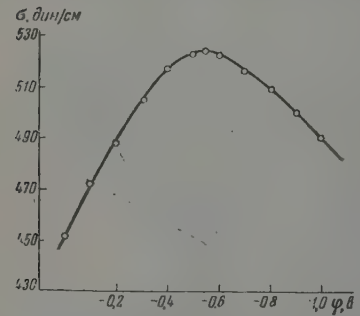
ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 7

О ПОТЕНЦИАЛЕ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ИНДИЯ

В. А. Кузнецов и Л. С. Загайнова

В настоящей статье приводятся результаты определения потенциала нулевого заряда индия. В качестве метода определения использовался электрокапиллярный метод, позволяющий найти потенциал нулевого заряда по значению потенциала максимума электрокапиллярной кривой. Исследуемый металл имел класс чистоты *В*-4. По данным анализа, общее содержание примесей в нем было меньше $2 \cdot 10^{-4}$%. Электролитом служила расплавленная смесь LiCl — KCl эвтектического состава. Необходимые для ее приготовления соли были тщательно очищены. Потенциалы капиллярного электрода измерялись по отношению к электроду из расплавленного Pb в смеси LiCl — KCl упомянутого состава. Опыты проводились при 450°. Методика опытов описана в [1].



Электрокапиллярная кривая In приведена на рисунке, из которого видно, что потенциал нулевого заряда In равен — 0,52 *в* по отношению к указанному выше электроду и на 0,05 *в* отрицательнее потенциала нулевого заряда Pb, но на 0,11—0,13 *в* положительнее потенциала нулевого заряда Cd и Tl, равных — 0,47, — 0,63—0,65 *в* соответственно [2]. Если учесть, что различие в потенциалах нулевого заряда металлов мало изменяется при переходе от расплавов к твердым металлам в водных растворах, то для потенциала In в водном растворе следует ожидать величину — 0,75 ÷ —0,80 *в* по отношению к н. в. э.

Известно, что потенциалы нулевого заряда металлов φ° могут быть связаны с работами выхода электрона из этих металлов ψ следующим приблизительным соотношением: $\varphi^\circ = \psi - 4{,}78$ [3]. Б. М. Царев [4] для ψ_{In} дает величину 4,0 *в*, подчеркивая ее недостаточную надежность. Если это значение ψ_{In} подставить в приведенное уравнение, то для потенциала нулевого заряда In получим величину, равную —0,78 *в* по отношению к н. в. э., т. е. близкую к той, которая вытекает из наших данных. Можно предполагать поэтому, что приведенное в [4] значение ψ_{In} не является очень грубым.

Отметим еще, что поверхностное натяжение σ_{In} при потенциале нулевого заряда In равно 523 *дин/см*. По данным О. А. Тимофеевичевой и П. П. Пугачевича [5] σ_{In} в вакууме при той же температуре составляет 531 *дин/см*.

Уральский Государственный университет
им. А. М. Горького
Свердловск

Поступила
28.VII.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кузнецов, Т. Д. Дьякова, В. П. Мальцева, Ж. физ. химии, 33, 1551, 1959.
2. С. В. Карпачев и А. Г. Стромберг, Ж. физ. химии, 18, 47, 1944.
3. В. М. Новаковский, Е. А. Укше и А. И. Левин, Ж. физ. химии, 29, 1847, 1955.
4. В. М. Царев, Контактная разность потенциалов, ГИТТЛ, М., 1955.
5. О. А. Тимофеевичева, П. П. Пугачевич, Докл. АН СССР, 124, 1093, 1959.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 7

О МЕХАНИЗМЕ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФАЗОВЫХ СЛОЕВ ОКИСИ ЦИНКА НА ЦИНКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А. И. Оше и В. С. Багоцкий

Реакция катодного восстановления фазовых слоев окиси цинка на цинковом электроде в щелочных растворах может протекать двумя путями: 1) через раствор, с участием цинкатных ионов, образовавшихся при растворении окиси цинка в щелочи и 2) в твердой фазе, за счет некоторой электронной проводимости окиси цинка или за счет диффузии или поверхностного скольжения ионов через окись цинка. Возможность протекания реакции по первому механизму не вызывает сомнения, учитывая хорошую растворимость цинкатных ионов в щелочи и легкость их катодного восстановления.

С целью выяснения принципиальной возможности протекания реакции как по первому, так и по второму механизмам исследовался процесс восстановления окиси цинка в условиях, когда протекание по первому пути затруднено, а именно, в абсолютном этиловом спирте, в котором окись цинка практически не растворима.

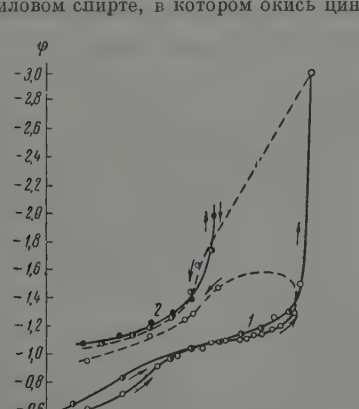


Рис. 1

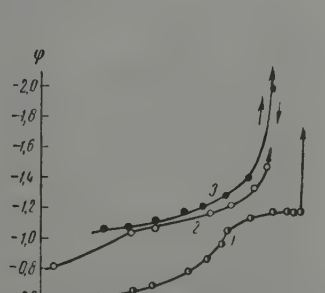


Рис. 2

Рис. 1. Поляризационные кривые в абсолютном этиловом спирте, насыщенном $LiNO_3$: *1* — «намазной» окисно-цинковый электрод; *2* — гладкий цинк

Рис. 2. Поляризационные кривые в абсолютном этиловом спирте, насыщенном $LiNO_3$: *1* — гладкий цинк, окисленный анодным током $8 \cdot 10^{-5}$ *а/см*^{2} в течение 1 часа; *2* — гладкий цинк, окисленный анодным током $1 \cdot 10^{-6}$ *а/см*^{2} в течение 10 мин.; *3* — гладкий воздушно-окисленный цинк

Опыты проводились на электродах, полученных анодным окислением гладкого цинка и на «намазных» электродах, которые готовились нанесением на цинковую пластинку слоя окиси цинка толщиной до 0,5 *мм* (с поливиниловым спиртом в качестве связующего вещества). Снятие поляризационных кривых проводилось в атмосфере водорода. Специальное устройство позволяло снимать поляризационные кривые за несколько секунд. При больших плотностях тока отдельные точки поляризационной кривой снимались иногда на разных, все время новых, электродах. Это помогало избежать влияния предварительной поляризации на структуру электрода и на приэлектродные концентрационные изменения. Потенциал измерялся относительно вспомогательного окисно-ртутного электрода сравнения в 10 *N* КОН.

Применявшиеся реактивы были марки «х. ч.» и подвергались дополнительной очистке. Применявшийся цинк был марки ЦО. Этиловый спирт абсолютировался

при помощи окиси кальция и металлического кальция; контроль проводился по удельному весу спирта. Для увеличения электропроводности растворов в них добавлялись до насыщения безводные соли $LiNO_3$ или K_2SO_4.

Поляризационные кривые, снятые в абсолютном этиловом спирте, насыщенном $LiNO_3$, на «намазном» окисно-цинковом электроде приведены на рис. 1 (кривые *1*). На рис. 2 приведены те же кривые, снятые на электродах, полученных окислением поверхности гладкого цинка анодным током $1 \cdot 10^{-6}$ *а/см*^{2} в течение 10 мин. (кривая *2*) и током $8 \cdot 10^{-5}$ *а/см*^{2} в течение 1 часа (кривая *1*). На этих же рисунках даны поляризационные кривые, снятые на гладком воздушно-окисленном цинке (кривая *2* рис. 1 и кривая *3* рис. 2), и обратный ход поляризационных кривых (пунктирные кривые).

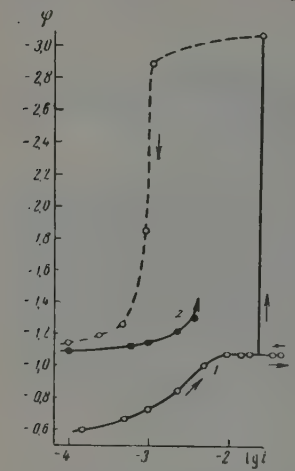


Рис. 3. Поляризационные кривые в 98%-ном этиловом спирте, насыщенном $LiNO_3$: *1* — «намазной» окисно-цинковый электрод; *2* — гладкий цинк

Было замечено, что после наступления резкого сдвига потенциала в сторону более отрицательных значений наблюдалось заметное выделение водорода, которое в случае «намазного» электрода имело место при плотностях тока, на полтора порядка больших, чем в случае воздушно-окисленного гладкого цинкового электрода. На электродах, полученных анодным окислением гладкого цинка, величина предельного тока зависела от количества образованной окиси (рис. 2, кривые *1—3*). Примесь воды в спирте качественно картину не меняет, как можно видеть из рис. 3, где приведены поляризационные кривые на «намазном» (кривая *1*) и на гладком (кривая *2*) цинковых электродах в 98%-ном этиловом спирте, насыщенном $LiNO_3$.

Обратный ход поляризационных кривых, снятых на «намазных» электродах после наступления выделения водорода, близок к ходу кривых на гладких электродах.

Растворимость окиси цинка в абсолютном этиловом спирте была определена аналитически. Она оказалась равной 10^{-9} *моль/см*^{3}. Эта величина, по-видимому, завышена, ввиду того, что не удавалось освободиться полностью от взвеси окиси цинка в растворе, где определялась растворимость.

Как видно из приведенных данных, в абсолютном этиловом спирте, где окись цинка практически не растворима, восстановление окиси цинка катодным током имеет место, причем предельный ток этого процесса довольно велик — в случае «намазного» электрода достигает $\sim 0{,}1$ *а* на *см*^{2} видимой поверхности.

Восстановление окиси цинка на «намазных» и гладких электродах в абсолютном этиловом спирте трудно объяснить участием цинкатных ионов в растворе, даже если учесть, подобно тому, как это было сделано в работе Б. Н. Кабанова и Т. И. Поповой для восстановления $PbSO_4$ [1], что источник растворенного вещества находится в диффузионном слое. Действительно, учтя, что размеры частиц окиси цинка порядка $1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-5}$ *см**, и принимая эффективную толщину диффузионного слоя $\delta = 10^{-5}$ *см*, получаем порядок величины предельного тока

$$i_{\text{пр}} = \frac{nFDc}{\delta} \leqslant 1 \cdot 10^{-4} \ a/см^2,$$

вместо 10^{-1} *а/см*^{2}, наблюдаемых на опыте.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в растворах, где растворение окиси затруднено, восстановление окиси цинка на цинке протекает непосредственно в твердой фазе, подобно тому, как это имеет место в случае электродов из двуокиси марганца [2] и окиси никеля [3].

Выражаем благодарность профессору Б. Н. Кабанову за ценную дискуссию по данному вопросу.

Институт электрохимии
АН СССР

Поступила
13.I.1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Кабанов, Т. И. Попова, Ж. прикл. химии, **32**, 326, 1959.
2. W. C. Vosburgh, J. Electrochem. Soc., **106**, 839, 1959; П. Д. Луковцев, Докл. АН СССР, **88**, 875, 1953.
3. П. Д. Луковцев, Тр. 4-го совещания по электрохимии, 1959, 773; Е. М. Кучинский, Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, **20**, 539, 1946.

* Размеры частиц порошка окиси цинка, применявшейся для изготовления электродов, были определены электронномикроскопически И. И. Астаховым, за что выражаем ему благодарность.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОДНОКРАТНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ SO_2

Г. М. Панченков и Л. И. Печалин

Для разделения изотопов серы в значительных масштабах до сих пор еще не найден подходящий метод. Разделенные изотопы серы важны для ряда исследований в биохимии и физиологии, где невозможно применение радиоактивного изотопа серы S^{35}.

В литературе имеется большое число работ по разделению стабильных изотопов серы различными методами. Из них большая часть приходится на изучение химической обменной реакции сернистого газа с раствором бисульфита:

$$S^{34}O_2(г) + HS^{32}O^-_3(ж) \rightleftarrows S^{32}O_2(г) + HS^{34}O_3^-(ж). \quad (1)$$

Коэффициент разделения изотопов S^{32} и S^{34} по этой реакции равен 1,019 [1,2]. Но данный метод страдает большим недостатком — для обращения фаз требуется большой расход дорогих реактивов.

Поэтому для разделения изотопов серы весьма привлекательным является нахождение удобной химобменной системы, подобной системам, при помощи которых в настоящее время разделяются изотопы бора в промышленном масштабе [3]. В таких системах обращение фаз достигается простым термическим разложением, что освобождает от расхода химических реактивов.

Целью нашей работы явилось нахождение удобных молекулярных соединений для сернистого ангидрида и определение однократных коэффициентов разделения изотопов серы. Из многочисленных соединений, которые дают комплексы с SO_2, были выбраны ксилидин и диметиланилин. Они энергично поглощают большие количества SO_2 с образованием молекулярных соединений $R \cdot SO_2$, которые при нагревании легко и полностью распадаются на исходные соединения:

$$R \cdot SO_2 \underset{\text{охлаждение}}{\overset{\text{нагрев}}{\rightleftarrows}} R + SO_2$$

Ксилидин был разбавлен водой в отношении 1 : 2, чтобы избежать кристаллизации, которая наступает в чистом ксилидине при концентрации SO_2, равной 108 *г/л* [4]. Диметиланилин разбавления водой не требует. Для работы были использованы технический SO_2 из баллона, *м*-ксилидин марки «чистый» и диметиланилин марки «чистый».

Образовавшиеся насыщенные комплексы $R \cdot SO_2$ окрашены в темно-красный цвет. Найдено, что при 20° комплексы отвечают составу: 1 *моль* диметиланилина + 1,6 *моля* SO_2 и 1 *моль* ксилидина + 1,2 *моля* SO_2.

Так как определение однократных коэффициентов разделения α прямыми измерениями изотопных составов фаз на масс-спектрометре не удается из-за малой величины α и недостаточной точности прибора, было проведено многостадийное обогащение изотопов серы с целью умножения однократного эффекта разделения. Экспериментально определялся α для реакций:

$$S^{34}O_2(г) + R \cdot S^{32}O_2(ж) \rightleftarrows S^{32}O_2(г) + R \cdot S^{34}O_2(ж) \quad (2)$$

и

$$S^{33}O_2(г) + R \cdot S^{32}O_2(ж) \rightleftarrows S^{32}O_2(г) + R \cdot S^{33}O_2(ж). \quad (3)$$

Для этого из части комплекса медленно (отдельными пузырьками) выделялся SO_2 и пропускался при перемешивании в другую порцию комплекса, с которой, после насыщения операция повторялась вновь. В случае ксилидина проведен пятиступенчатый опыт, для диметиланилина — трехступенчатый. Из комплексов, полученных в последних стадиях, выделялся SO_2 для масс-спектрометрических анализов.

Изотопный анализ проводился на масс-спектрометре типа МИ-1305 с автоматической регистрацией спектра масс 48, 49 и 50, соответствующих иону SO^+, на бумажной ленте самопишущего потенциометра ЭПП-09. Поправка на изотопы кислорода не вносилась.

Однократные коэффициенты разделения изотопов серы

Комплекс	Однократный коэффициент разделения изотопов		t.°C
	$S^{34}-S^{32}$	$S^{33}-S^{32}$	
Ксилидин · SO_2	1,008	1,008	20
Диметиланилин · SO_2	1,013	1,009	20

Результаты опытов по определению однократных коэффициентов разделения изотопов серы приведены в таблице.

Из таблицы видно, что предлагаемые реакции химического обмена приводят к разделению изотопов серы, причем лучшие результаты получены при использовании в качестве комплексообразователя диметиланилина. Тяжелые изотопы серы S^{33} и S^{34} накапливаются в жидкой фазе.

Полученные результаты являются предварительными. Намечается дальнейшее определение α и изучение разделения на колоннах.

Авторы выражают благодарность Л. Н. Горохову и О. Т. Никитину за помощь при проведении масс-спектрометрических анализов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
19.I.1961

ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. Thode, R. L. Graham, J. A. Ziegler, Canad. J. Res., 23, 40, 1945.
2. А. М. Агальцов и Я. Д. Зельвенский, Ж. физ. химии, 29, 2244, 1955.
3. Г. М. Панченков, В. Д. Моисеев и А. В. Макаров, Докл. АН СССР, 112, 659, 1957.
4. В. Ф. Постников и А. А. Асташева, Ж. хим. пром., 17, 14, 1940.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 7

РАСЧЕТ СИСТЕМЫ HeH_2^+ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА ВАЛЕНТНЫХ СТРУКТУР

С. И. Ветчинкин и Н. Д. Соколов

Многочисленные реакции в газовой и жидкой фазах содержат стадию передачи иона или атома водорода. При этом одна из начальных или конечных частиц часто представляет собой ион-радикал:

$$A + HB^+ \leftrightarrows AH^+ + B, \quad A^+ + HB \leftrightarrows AH^+ + B.$$

где A^+ и HB^+ содержат нечетное число электронов. Подобные реакции ион-радикалов теоретически изучены мало. Одной из основных задач является расчет поверхности потенциальной энергии систем типа $(AHB)^+$, который должен показать, имеют ли подобные процессы энергию активации и может ли промежуточный комплекс $(AHB)^+$ быть устойчивым по отношению к распаду по одному из возможных направлений.

Простейшей системой указанного типа является система HeH_2^+. Соответствующие ей реакции передачи протона и атома водорода

$$He + H_2^+ \rightarrow HeH^+ + H, \quad He^+ + H_2 \rightarrow HeH^+ + H$$

экспериментально исследовались рядом авторов (см., например, [1, 2]).

С точки зрения квантовомеханического расчета, система HeH_2^+ представляет собой простейший пример системы, содержащей более двух центров, различные заряды ядер и нечетное число электронов. Расчет энергии этого комплекса был произведен Мазоном и Вандерслайсом [3] в связи с исследованием рассеивания протонов и ионов H_2^+ на гелии. Слабым местом их расчета была волновая функция, содержавшая только два ионных члена, что, естественно, не могло привести к снижению энергии при сближении He и H_2^+. Кроме того, величины всех трехцентровых и ряда двухцентровых молекулярных интегралов в этой работе были найдены приближенно без оценки погрешности вычисления.

Как недавно нами было показано [4], оценка многоцентровых молекулярных интегралов по широко известным приближенным формулам [5] приводит к неточности в вычислении энергии, сравнимой с энергией образования химических связей. Поэтому для получения количественных результатов при расчетах многоэлектронных систем необходим либо точный расчет, либо детальный анализ роли каждого молекулярного интеграла. Трудность точного расчета заключается в том, что при пользовании обычными для молекулярных задач атомными функциями Слетера или эллиптическими орбитами многоцентровые молекулярные интегралы в аналитическом виде не берутся, и вплоть до последнего времени не удавалось составить программы для их вычисления на электронной счетной машине, требующей разумных затрат машинного времени [4].

Мы произвели основанный на вариационном методе последовательный расчет трехэлектронной системы HeH_2^+, не содержащий каких-либо не поддающихся математической оценке предположений о величинах многоцентровых молекулярных интегралов. Были вычислены энергия и волновая функция основного электронного состояния HeH_2^+ со спином $S = 1/2$ при фиксированном линейном расположении ядер атомов H — H — He (обозначаемых далее A — B — C, соответственно).

Расчет произведен для следующих значений межатомных расстояний: $R_{BC} = 1{,}7$ *ат. ед.*, $R_{AB} = 2{,}0$ *ат. ед.*

Волновая функция была выбрана в виде следующей линейной комбинации:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4, \qquad (1)$$

где $\psi_1 = (A\alpha, C\alpha - C\beta)$ и $\psi_2 = (B\alpha, C\alpha - C\beta)$ — две ионные «структуры», а $\psi_3 = (A\alpha - C\beta, C\alpha)$ и $\psi_4 = (B\alpha - C\beta, C\alpha)$ — ковалентные «структуры». Коэффициенты c_1, c_2, c_3, c_4 определены из условия минимума энергии комплекса. В качестве атомных функций Φ_A, Φ_B, Φ_C взяты $1s$ — функции Слетера с эффективными зарядами, определяемыми условием минимума энергии He и H_2^+, бесконечно удаленных друг от друга: $\zeta_{He} = 1\ 6875$. $\zeta_H = 1{,}228$. Одно- и большинство двухцентровых моле-

кулярных интегралов вычислены по точным формулам Рутана [6]. Двухцентровые интегралы типа $[CA \mid AA] = \int \Phi_C(1)\,\Phi_A(1)\,\frac{1}{r_{12}}\,\Phi_A(2)\,\Phi_A(2)\,d\tau_1\,d\tau_2$ рассчитаны по достаточно простым формулам, полученным при помощи разложения Лапласа величины $1/r_{12}$. Двухцентровые обменные интегралы отталкивания электронов и большая часть трехцентровых молекулярных интегралов вычислены на электронной счетной машине «Стрела».

Основная задача при программировании заключалась в снижении кратности интегралов. В конечном итоге, вычисление молекулярных интегралов (шестикратных — отталкивания электронов, трехкратных — притяжения к ядру) было сведено к расчету одно- и двухкратных вспомогательных интегралов. При этом нигде существенно не предполагалось линейное расположение атомов. Расчет двухцентровых интегралов отталкивания электронов произведен методом, близким к методу Руденберга [7]. Однако вследствие быстрой потери точности при счете воспользоваться рекуррентными соотношениями оказалось невозможным. Расчет трехцентровых интегралов притяжения электронов к ядру основан на разложении величины обратного расстояния от электрона до ядра в ряд Неймана. Для вычисления одного молекулярного интеграла требуется два однократных интеграла; остальные вспомогательные величины получены из них по рекуррентым формулам. Расчет трехцентровых интегралов отталкивания электронов типа

$$[CC|AB] = \int \Phi_C(1)\Phi_C(1)\frac{1}{r_{12}}\Phi_A(2)\Phi_B(2)d\tau_1 d\tau_2$$

при применении разложения Лапласа величины $\frac{1}{r_{12}}$ сведен к вычислению двухкратных интегралов (одного для каждого молекулярного интеграла).

Вычисление на «Стреле» трехцентрового интеграла $[AB \mid AC] = \int \Phi_A(1)\,\Phi_B(1) \times \times \frac{1}{r_{12}}\,\Phi_A(2)\,\Phi_C(2)\,d\tau_1\,d\tau_2$ и подобных ему интегралов $[AC \mid CB]$, $[AB \mid BC]$ по аналогичной программе потребовало бы слишком большого машинного времени. Поэтому для этих трех интегралов найдены строгие неравенства, ограничивающие их величину сверху и снизу. Верхняя граница найдена методом Вейнмана [8] с некоторым улучшением в области $r_{12} < 1$. Оценка нижней границы произведена тремя различными способами. В двух первых множитель $1/r_{12}$ под знаком интеграла заменяется при помощи одного из следующих неравенств: 1) $1/r_{12} \geqslant 1/2r_1$ в области $r_1 \geqslant r_2$ и $1/r_{12} \geqslant 1/2r_2$ при $r_2 \geqslant r_1$; 2) $\frac{1}{r_{12}} \geqslant \frac{1}{(r_1+1)(r_2+1)}$. Третий способ основан на сведении трехцентрового интеграла отталкивания электронов к двухцентровому путем замены в экспоненте расстояния r_{B1} на r_{A1} и R_{AB}, согласно неравенству: $r_{B1} \leqslant r_{A1} + R_{AB}$. Здесь r_{12} — расстояние между электронами, r_{A1} и r_{B1} — расстояние электрона 1 от ядер A и B соответственно, r_1 и r_2 — расстояние электронов 1 и 2 от любого из центров A или B, R_{AB} — расстояние между ядрами атомов. Для дальнейшего расчета выбраны наибольшие из величин, полученных при трех различных способах оценки.

При изменении $[AB \mid AC]$, $[AC \mid CB]$ и $[AB \mid BC]$ в найденных пределах, вычисленная величина энергии системы изменяется от $E_{\text{верх}}$ до $E_{\text{нижн}}$. Для граничных значений энергии $E = E_{\text{верх}}$ и $E = E_{\text{нижн}}$ вычислены коэффициенты c_i в волновой функции (1).

Полученное значение полной энергии комплекса HeH_2^+ при выбранных межатомных расстояниях равно $-(3{,}38 \pm 0{,}02)$ *ат. ед.*, что на $\Delta_1 = (0{,}05 \pm 0{,}02)$ *ат. ед.* превосходит энергию разделенных He и H_2^+, вычисленную в том же приближении, и на $\Delta_2 = (0{,}12 \pm 0{,}02)$ *ат. ед.* превосходит сумму экспериментальных значений энергии атома гелия и молекулярного иона водорода.

Найденную величину полной энергии комплекса E можно несколько улучшить вариацией масштабного фактора η. Ясно, что расчет $E = E(R)$ при одном наборе значений межатомных расстояний R не дает возможности определить η, минимизирующее E. Тем не менее, зная $E_{(R)}$ и кинетическую энергию электронов $T_{(R)}$ для одного R, можно путем вариации масштабного фактора найти $E_{\eta}(R_{\eta})$ такое, что $E_{\eta}(R_{\eta}) \leqslant E$. В этом случае наилучшее $E_{\eta}(R_{\eta})$ равно $E_{\eta}(R_{\eta}) = -\eta^2 T(R)$ и достигается при $\eta = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{E(R)}{T(R)}\right)$, но соответствует уже другим межатомным расстояниям $R_{\eta} = R/\eta$.

Результаты расчетов представлены в таблице, где приняты следующие обозначения: ε — электронная энергия; T — кинетическая энергия электронов; E — полная энергия комплекса; Δ_1 — разность между вычисленной энергией комплекса E и энергией разделенных He и H_2^+, рассчитанной в том же приближении и равной

$E_\infty = 3{,}4341$ *ат.ед.*; η — масштабный фактор; E_η — полная энергия после вариации масштабного фактора; $\Delta_{1\eta} = E_\eta - E_\infty$, $\Delta_{2\eta} = E_\eta - E_0$ — разности между вычисленной энергией комплекса, включая вариацию масштабного фактора, и суммой значений энергии разделенных He и H_2^+, найденных в том же приближении ($\Delta_{1\eta}$), и значений энергии, вычисленных точно: $E = -3{,}5009\ldots$ *ат.ед.* ($\Delta_{2\eta}$); $R_{AB\eta}$, $R_{BC\eta}$ межатомные расстояния после вариации масштабного фактора; c_1, c_2, c_3, c_4 — коэффициенты в волновой функции (1).

В первой строке таблицы помещены результаты расчетов, соответствующие наиболее высокому, во второй — наиболее низкому значению E в зависимости от величины интегралов [AB | BC], [AC | BC] и [AB | AC], принимающих различные значения внутри найденных пределов их изменения.

Результаты расчета системы HeH^+_2 (*в ат. ед.*)

	ε	T	η	E	E_η	Δ_1	$\Delta_{1\eta}$
Нижняя граница	—5,616	3,800	0,947	—3,400	—3,410	0,035	0,024
Верхняя граница	—5,573	3,376	0,997	—3,356	—3,356	0,078	0,078

	$\Delta_{2\eta}$	$R_{BC\eta}$	$R_{AB\eta}$	c_1	c_2	c_3	c_4
Нижняя граница	0,091	1,795	2,111	0,243	0,402	—0,694	—0,550
Верхняя граница	0,145	1,705	2,006	0,159	—0,138	—0,425	—0,610

В настоящее время нами начата работа по расчету поверхности потенциальной энергии системы HeH_2^+ при помощи функций Гаусса, дающих возможность точного вычисления всех молекулярных интегралов.

В заключение авторы выражают благодарность В. Б. Гласко за программирование и вычисление на «Стреле» ряда молекулярных интегралов. Авторы благодарят также С. В. Корягина, И. Н. Бардину и А. М. Виноградову за проверку численных расчетов.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
25.I.1961

ЛИТЕРАТУРА

1. B. M, E w e n, F. L. A r n o t, Proc. Roy. Soc. (London), A172, 107, 1939.
2. S i m o n s, M u s c h l i t z, U n g e r, J. Chem. Phys., 11, 322, 1943.
3. E. A. M a s o n, J. T. V a n d e r s l i c e, J. Chem. Phys., 27, 917, 1957.
4. С. И. В е т ч и н к и н, Н. Д. С о к о л о в, (в печати)
5. F. O. E l l i s o n, J. Chem. Phys., 23, 2358, 1955.
6. C. C. J. R o c t h a a n, J. Chem. Phys., 19, 1445, 1951.
7. K. R ü d e n b e r g, J. Chem. Phys., 19, 1459, 1951.
8. W e i n m a n, Proc. Phys. Soc., A68, 1197, 1955.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 7

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ОЗОНА

В. К. Коровкин, И. А. Семиохин, Г. М. Панченков, Жуй Ши-чжуан

Как нами отмечалось ранее [1], при разделении изотопов кислорода в процессе электросинтеза озона стационарное состояние при разделении изотопов кислорода наступает значительно быстрее, чем достигается равновесная концентрация озона. Наблюдавшееся обогащение в разных условиях (разные значения удельной энергии (U/v), длины озонаторов и разные методики накопления озона и отбора проб) было примерно одинаковым и не зависело от концентрации получаемого озона. Интересно было выяснить, как меняются время достижения изотопного равновесия и коэффициент обогащения при изменении давления и температуры в системе. Решению этих вопросов и посвящена настоящая работа.

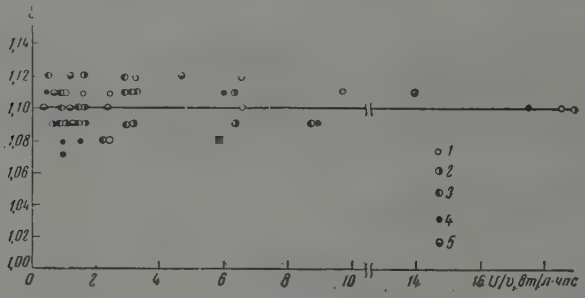


Рис. 1. Зависимость коэффициента обогащения от удельной энергии при 20° и давлениях: *1*—300; *2*—500; *3*—760; *4*—800; *5*—900 *мм* рт. ст.

Исследование было выполнено в ранее описанной установке [1]. Все опыты были проведены на реакторе длиной 650 *мм* с шириной разрядного промежутка 1 *мм*. Объем реактора равнялся 41 *см*³. Методика работы была аналогична описанной ранее. Мощность разряда определялась из вольт-амперных характеристик по формуле, предложенной Ю. В Филипповым и Ю. М. Емельяновым [2],

$$U = V_г(I_{ср} - I_{кр}),$$

где $I_{ср}$ — среднее значение рабочего тока, протекающего через озонатор, $I_{кр}$ — среднее значение тока, когда напряжение на зажимах озонатора равно критическому и $V_г$ — амплитудное значение напряжения горения разряда.

В л и я н и е д а в л е н и я. Влияние давления на разделение изотопов кислорода исследовано нами в интервале давлений 300—900 *мм* рт. ст. при температуре стенок озонатора 20°. Опыты показали, что в пределах ошибок опытов средний коэффициент обогащения получается практически постоянным и равняется

$$S_{ср} = 1{,}100 \pm 0{,}013,$$

где 0,013 — средняя ошибка. При этом более чем для 75% опытов средняя ошибка была меньше или равнялась 0,010. Из рис. 1 видно, что стационарное состояние изо-

топного обмена достигается при значениях U/v, близких к единице*, что для наших опытов отвечает времени пребывания газа в разряде около 1—2 сек. (таблица). В то же время равновесная концентрация озона достигается лишь при значениях U/v, равных 5—8 *вт/л/час* и возрастает с повышением давления (рис. 2).

p, *мм* рт. ст.	Время достижения равновесного состояния, сек.
300	0,9
500	1,2
760	1,5
800	1,5
900	1,6

Влияние температуры стенок реактора. Нами было проведено пять серий опытов при изменении температуры стенок реактора от —19° до 92°**. Давление в системе во всех опытах было постоянным и равнялось 760 *мм* рт.ст. Поскольку из статистических расчетов следует, что с ростом температуры константа равновесия изотопного обмена должна уменьшаться, то можно было ожидать умень-

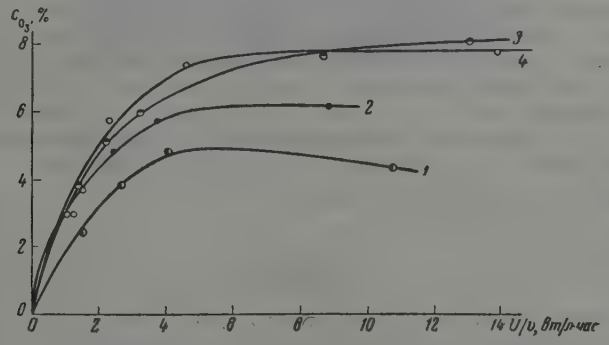


Рис. 2. Кинетические кривые электросинтеза озона при температуре 20° и давлениях: *1*—300; *2*—500; *3*—760; *4*—800 *мм* рт. ст.

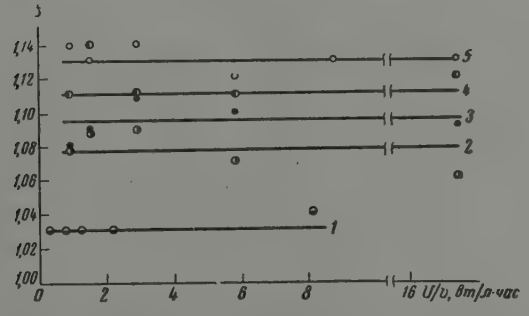


Рис. 3. Зависимость коэффициента обогащения от удельной энергии при давлении 760 *мм* рт. ст. и температурах: *1*—19; *2*—10; *3*—40; *4*—79; *5*—92°

шения коэффициента обогащения с увеличением температуры стенок реактора. Однако полученные результаты показали, что коэффициент обогащения не только не-

* Аналогичные результаты получены при $p = 170$ *мм* рт. ст.

** Под температурой стенок озонатора понимаем среднюю температуру, вычисленную из температур охлаждающего (или нагревающего) агента на входе и выходе из озонатора.

уменьшается с ростом температуры, но даже, наоборот, увеличивается при повышении температуры, что хорошо видно из рис. 3. Так, для температуры — 19° коэффициент обогащения равен $S_{ср} = 1{,}032$, а при 92° он возрастает до $S_{ср} = 1{,}136$. В то же время концентрация озона резко уменьшается при повышении температуры в реакторе. Следует отметить, что при каждой из исследованных температур разделение изотопов кислорода в пределах ошибок опытов и анализов не зависит от удельной энергии, и соответственно от концентрации озона. Стационарное состояние разделения изотопов наступает при значениях $\bar{V}/v$, близких к единице, т. е. за время порядка 1,5 сек.

Из изложенного следует, что обогащение озона изотопом O^{18} практически не зависит от давления в системе при изменении от 170 до 900 *мм* рт. ст. и составляет $S = 1{,}100 \pm 0{,}013$ при 20°.

Обнаружен интересный факт увеличения коэффициента обогащения с ростом температуры стенок озонатора.

На основе полученных результатов можно предположить, что разделение изотопов кислорода при электросинтезе озона определяется не реакцией обмена изотопами кислорода между кислородом и синтезируемым озоном, а непосредственно реакцией образования озона из кислорода. На это указывают наблюдаемые нами независимость коэффициента разделения S от времени пребывания кислорода в разрядной зоне и более высокое опытное значение S ($S \approx 1{,}10$ при комн. темпер.) по сравнению с равновесным значением S для реакции обмена ($S = 1{,}03$), вычисленным методом статистической термодинамики. Вопрос о том, какая из стадий электросинтеза озона (электронный удар с кислородом, разрыв и образование новых связей, адсорбция, десорбция кислорода и озона и. т. п.) является определяющей в процессе разделения изотопов, будет рассмотрен в одном из следующих сообщений.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
3.II.1961

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Семиохин, Г. М. Панченков, В. К. Коровкин, А. В. Борисов, Ж. физ. химии, 33, 1933, 1959.
2. Ю. В. Филиппов, Ю. М. Емельянов, Ж. физ. химии, 31, 896, 1957, 33, 1042, 1959.

АЛЕКСАНДР ГЕОРГИЕВИЧ САМАРЦЕВ

(к 60-летию со дня рождения)

17 апреля 1961 г. исполнилось 60 лет со дня рождения и более 40 лет трудовой деятельности видного ученого электрохимика Александра Георгиевича Самарцева, доктора химических наук, профессора, руководителя лаборатории коррозии и защитных покрытий Государственного оптического института.

Александр Георгиевич в 1924 г. окончил Саратовский Государственный университет по химическому отделению физико-математического факультета. Еще студентом, заинтересовавшись электрохимией, он начал работать в этой области в лаборатории Физического института Университета. Позднее, уже после завершения высшего образования, с целью более глубокого изучения электрохимии и примыкающих к ней инженерных дисциплин, он поступает в Ленинградский электротехнический институт, а с 1929 г. полностью посвящает себя научной работе в области электрохимии.

Характерной особенностью Александра Георгиевича является способность гармонично сочетать в своих исследованиях научные и практические интересы.

Первая опубликованная работа А. Г. Самарцева содержит результаты изучения концентрационной поляризации при электролизе. В ней был применен новый, весьма тонкий оптический метод исследования, основанный на использовании предложенного в то время академиком А. А. Лебедевым поляризационного интерферометра. В конструктивном оформлении этого прибора Александр Георгиевич принимал деятельное участие. Эта работа не потеряла своего значения и до настоящего времени.

Более чем за 30-летнюю научную деятельность Александром Георгиевичем Самарцевым было развито несколько актуальных направлений. из которых особо следует отметить исследования в области электрокристаллизации металлов, исследования механизма процессов оксидирования металов и разработку ряда вопросов тонкой гальванотехники.

Интересное и оригинальное направление было развито в исследованиях процессов электрокристаллизации металлов — трудном и малоразработанном в методическом отношении разделе электрохимии. Александр Георгиевич впервые весьма продуктивно использовал метод строго стабилизированного тока при осаждении металлов. Предложенный метод позволил ему в совместной работе с К. С. Евстропьевым отчетливо выявить своеобразные явления торможения в начале образования новой кристаллической фазы и установить особый вид поляризации катода, который некоторыми авторами был назван эффектом Самарцева — Евстропьева.

В ряде работ Александр Георгиевич исследует влияние поверхностноактивных веществ на электрокристаллизацию металлов. В них устанавливаются важные закономерности. В частности, показано, что поверхность растущего на катоде металлического кристалла вследствие адсорбции поверхностноактивного вещества может частично блокироваться («катодная пассивность»). Отложение металла в этих условиях происходит лишь на незакрытых активных участках, на которых самопроизвольно устанавливается определенная «критическая» плотность тока. Эти явления были истолкованы

как результат конкуренции между процессами обновления и пассивирования поверхности. Метод стабилизированного тока позволил определить величину «критической» плотности тока и ее зависимость от концентрации поверхностноактивного вещества. Найденные закономерности привлекли к себе внимание ряда советских исследователей и были подтверждены во многих экспериментальных работах. В последнее время аналогичные закономерности были найдены также в процессах образования обычных поликристаллических осадков металлов из растворов электролитов, содержащих поверхностноактивные вещества. Выполненные исследования находятся в тесной связи с новыми направлениями практической гальванотехники. Дальнейшее развитие работ и методов Александра Георгиевича несомненно принесет новые интересные результаты.

Плодотворными в научном и методическом отношении оказались работы Александра Георгиевича в других направлениях, в частности, в области исследования механизма оксидирования металлов в газовой фазе и в растворах электролитов. Результаты этих работ в кратком изложении опубликованы в виде журнальных статей и в книге «Оксидные покрытия на металлах», изданной в 1944 г. Академией наук. Подробнее они описаны в докторской диссертации (1945 г.), которая, к сожалению, в полном виде не была опубликована. Работы этого направления имели главной целью решение ряда практических задач для промышленности. В лаборатории А. Г. Самарцева были разработаны новые технологические процессы, которые нашли применение в приборостроении. Научные результаты этих работ, углубляющие наши знания о механизме процессов образования окисных слоев на металлах, получили широкое признание в специальной, а также в учебной литературе.

Значительное число работ Александра Георгиевича, выполненных им совместно с сотрудниками, относится к области гальванотехники и смежным областям. Так, им исследовались процессы электроосаждения металлов группы платины и на основе этих исследований разрабатывались практические методы изготовления высокостабильных зеркал с отражающими слоями из родия и палладия; разрабатывались способы получения пластических осадков металлов, необходимых для нарезания дифракционных решеток; изыскивались методы получения различных видов светопоглощающих покрытий; разрабатывался широкий комплекс вопросов, связанный с поисками новых технологических процессов и новых видов защитных и декоративных покрытий.

Результаты многих его работ, как уже указывалось, внедрены в промышленность. Особенно тесные связи имеются у Александра Георгиевича с оптико-механическим производством, где он пользуется известностью и большим авторитетом. Нельзя не отметить глубокие знания Александра Георгиевича в области оптики. Это позволяет ему предвидеть назревающие вопросы производства и разрабатывать те направления, которые являются перспективными для оптического приборостроения.

А. Г. Самарцевым опубликовано более 50 научных работ. Глубокие и интересные по содержанию, они облечены всегда в стройную форму и отличаются ясностью изложения. Александр Георгиевич имеет много учеников и последователей, работающих как в научных лабораториях, так и в промышленности.

Александр Георгиевич ведет большую общественную работу: он избирался депутатом Ленинградского городского совета, много раз участвовал в работе избирательных комиссий по выборам в Верховный и местные советы.

Деятельность Александра Георгиевича отмечена правительственными наградами: Орденом Трудового Красного Знамени, Орденом Знак Почета и медалями.

К своему 60-летию Александр Георгиевич пришел полным творческих сил и новых замыслов. Пожелаем ему на долгие годы доброго здоровья и успехов в научных исканиях и практических разработках.

Акад. А. Н. Теренин

СОДЕРЖАНИЕ

В. А. Киреев. Термодинамика однотипных химических реакций и однотипных соединений . . . 1393
В. Н. Кузнецова, А. П. Попков, Л. А. Уваров, А. Т. Ваграмян. О поляризации при электроосаждении металлов железной группы. I 1406
А. Т. Ваграмян, В. Н. Кузнецова, А. П. Попков, В. А. Савостин и Л. А. Уваров. О поляризации при электроосаждении металлов железной группы. II . . . 1411
Л. Д. Воляк и Л. П. Андреева. Исследование поверхностного натяжения *н*-гептана и *н*-октана . . . 1416
А. М. Маркевич и Ю. И. Печерская. Перекись водорода в реакции окисления формальдегида . . . 1418
П. М. Стадник и В. П. Фенцик. Влияние температуры закалки на выход формальдегида при окислении метанола на серебряном катализаторе 1425
Н. М. Кузнецов. Уравнение состояния продуктов детонации гексогена . 1430
Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян и В. Т. Ильин. Кинетика и механизм окисления метана. V . . . 1435
В. Ф. Цепалов. Кинетика цепного превращения многокомпонентных систем. II . . . 1443
С. С. Духин и Б. В. Дерягин. К кинетике прилипания минеральных частиц к пузырькам при флотации. V . . . 1453
Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян. Кинетика и механизм окисления метана. VI . . . 1458
В. А. Шарпатый и Ю. Н. Молин. Спектры электронного парамагнитного резонанса и кинетика накопления продуктов, образующихся при радиолизе замороженных водных растворов нитрата натрия . . . 1465
И. Л. Розенфельд, М. Н. Полтева и В. П. Персианцева. Исследование физико-химических свойств летучего ингибитора коррозии дициклогексиламиннитрита . . . 1474
А. Я. Кузнецов. Влияние борного ангидрида на электропроводность стекол . . . 1478
В. А. Медведев. Энергии диссоциации и теплоты сублимации окислов щелочноземельных металлов . . . 1481
С. В. Усиков. Метод определения проводимости и диэлектрической проницаемости жидкостей бесконтактным способом . . . 1489
Б. П. Никонов и Н. Г. Отмахова. Испарение халькогенидов щелочноземельных металлов . . . 1494
Р. М. Красовицкая, П. Б. Кантор, Л. С. Кан, В. В. Кандыба, Л. М. Куцына и Е. Н. Фомичев. Определение энтальпии и теплоемкости окиси бора в интервале 1000—2200°К . . . 1499
А. Н. Мальцев, Е. Н. Еремин, В. С. Мартемьянов. О стационарных концентрациях окиси азота в разряде. III . . . 1502
Н. Т. Кудрявцев, Р. Ю. Бек и М. Р. Тарасевич. Влияние периодического изменения направления тока на концентрационную поляризацию . . . 1507
А. И. Минаев и Г. Л. Петрова. Исследование кинетики каталитического разложения H_2O_2 солями хрома и кальция . . . 1512
Г. А. Мартынов. О влиянии однофазного давления на параметры равновесия фаз . . . 1518
А. И. Осипов. О колебательной релаксации двухатомных молекул . . . 1524
А. Н. Орлов и С. Н. Фишман. К теории растворения неоднородной поверхности твердого тела . . . 1529
В. И. Миненко, С. М. Петров и Н. С. Иванова. О поведении платинового электрода в расплавах силикатов . . . 1534
Л. П. Холпанов. К теории электролиза на вращающемся дисковом электроде . . . 1538
Н. Я. Бунэ и Я. М. Колотыркин. Электрохимическое поведение никеля в серной кислоте в присутствии различных окислителей . . . 1543
П. Г. Маслов. К методам изучения реакционной способности радикалов 1551
Б. И. Броунштейн. Определение оптимального числа членов в асимптотическом выражении для статистической суммы по вращательным уровням энергии для двухатомных молекул . . . 1558
Л. П. Холпанов. К теории электролиза на вращающемся дисковом электроде в условиях сочетания концентрационной и химической поляризации 1567

З. А. Иофа, Л. В. Комлев и В. С. Багоцкий. Перенапряжение водорода на цинковом электроде в щелочных растворах. Влияние концентрации раствора едкого кали 1571
А. А. Вечер, В. А. Гейдерих и Я. И. Герасимов. Исследование термодинамических свойств двойных металлических систем методом электродвижущих сил. VII 1578
Ю. Г. Папулов и В. М. Татевский. О потенциальных барьерах внутреннего вращения в алканах 1586
Н. А. Шишаков и Н. К. Андрущенко. Об изоморфизме перекисей и карбонилов платины 1593
Б. И. Сухоруков, А. И. Финкельштейн, Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова и В. И. Ганина. Спектроскопическое исследование молекулярного строения солянокислых солей амидов карбоновых кислот 1600
Т. И. Почекаева. Каталитическое и электролитическое гидрирование органических соединений на платине. II 1606
Я. П. Гохштейн и Гао Цай-шэн. Осциллографическая полярография. Кинетика катодной и анодной поляризации для хлорнокислого раствора UO_2^{2+} 1611
Г. А. Богданов и Н. А. Коротченко. Каталитическое разложение H_2O_2 под влиянием $Ni(OH)_2$ 1616
А. П. Глазкова и И. А. Терешкин. О зависимости скорости горения взрывчатых веществ от давления 1622

Методы и техника физико-химического исследования

В. В. Пономарев и Т. А. Алексеева. Массивный микрокалориметр для определения теплот горения 1629
Н. Я. Турова. Прибор для определения электропроводности неводных растворов. 1634
Ли Фень-И и В. Б. Евдокимов. О возможности использования метода Фарадея в качестве абсолютного. II 1636

Письма в редакцию

В. В. Сычев. Обобщения уравнения Планка—Гиббса на калорические поверхности состояния 1638
В. А. Кузнецов и Л. С. Загайнова. О потенциале нулевого заряда индия 1640
А. И. Оше и В. С. Багоцкий. О механизме катодного восстановления фазовых слоев окиси цинка на цинковом электроде 1641
Г. М. Панченков и Л. И. Печалин. Определение однократных коэффициентов разделения изотопов серы. Комплексные соединения SO_2 . . 1643
С. И. Ветчинкин и Н. Д. Соколов. Расчет системы HeH_2^+ при помощи метода валентных структур 1645
В. К. Коровкин, И. А. Семиохин, Г. М. Панченков и Жуй Ши-чжуан. Разделение изотопов кислорода в процессе электросинтеза озона 1648

Хроника

А. Н. Теренин. К 60-летию со дня рождения А. Г. Самарцева 1651

CONTENTS

V. A. Kireev. Thermodynamics of Unitype Chemical Reactions and Unitype Compounds 1393

V. N. Kuznetsova, A. P. Popkov, L. A. Uvarov, A. T. Vagramyan. Polarization during Electrodeposition of Iron Group Metals. I. . . 1406

A. T. Vagramyan, V. N. Kuznetsova, A. P. Popkov, V. A. Sevostin, L. A. Uvarov. Polarization during Electrodeposition of Iron Group Metals. II 1411

L. D. Volyak, L. P. Andreeva. Investigation of the Surface Tension of n-Heptane and n-Octane 1416

A. M. Markevich, Yu. I. Pecherskaya. Hydrogen Peroxide in the Oxidation of Formaldehyde 1418

P. M. Stadnik, V. P. Fentsik. Effect of Annealing Temperature on Formaldehyde Yield in Methanol Oxidation on a Silver Catalyst 1425

N. M. Kuznetsov. Equation of State of the Products of Hexogen Detonation 1430

L. V. Karmilova, N. S. Enikolopyan, A. B. Nalbandyan, V. T. Ilin. Kinetics and Mechanism of Methane Oxidation. V 1435

V. F. Tsepalov. Chain Reaction Kinetics of Multicomponent Systems. I 1443

S. S. Dukhin, B. V. Deryaguin. Kinetics of Mineral Particle Attachment to Bubbles in Flotation. V 1453

L. V. Karmilova, N. S. Enikolopyan, A. B. Nalbandyan Kinetics and Mechanism of Methane Oxidation. VII 1458

V. A. Sharpatyi, Yu. N. Molin. EMR Spectra and the Rate of Accumulation of Products Formed during Radiolysis of Frozen Aqueous Sodium Nitrate Solutions 1465

I. I. Rosenfel'd, M. N. Polteva, V. P. Persiantseva. Physico-Chemical Properties of the Volatile Corrosion Inhibitor Dicyclohexylamino Nitrate 1474

A. Ya. Kuznetsov. Effect of Boric Oxide on the Electroconductivity of Glasses 1478

V. A. Medvedev. Dissociation Energies and Heats of Sublimation of the Oxides of Alkaline Earth Metals 1481

S. V. Usikov. Method for the Contact-Free Determination of the Conductivity and Dielectric Constant of Liquids 1489

B. P. Nikonov, N. G. Otmakhova. Vaporization of the Chalcogenides of Alkaline Earth Metals 1494

R. M. Krasovitskaya, P. B. Kantor, L. S. Kan, V. V. Kondyba, L. M. Kutsina, E. N. Fomitchev. Determination of the Enthalpy and Heat Capacity of Boron Oxide B_2O_3 from 1000 to 2200° K 1499

A. N. Mal'tsev, E. N. Eremin, V. S. Martemyanov. Steady State Concentrations of Nitric Oxide in Discharge. III 1502

N. T. Kudryavtsev, R. Yu. Bek, M. R. Tarasevich. Effect of Periodic Reversal of Current on Concentration Polarization 1507

A. I. Minaev, G. L. Petrova. Kinetics of the Catalysis of H_2O_2 by Chromium and Calcium Salts 1512

G. A. Martynov. Effect of One Phase Pressure on Phase Equilibrium Parameters 1518

A. I. Osipov. Vibration Relaxation of Diatomic Molecules 1524

A. N. Orlov, S. N. Fishman. Theory of Dissolution of the Heterogeneous Surface of a Solid 1529

V. I. Minenko, S. M. Petrov, N. S. Ivanova. The Behavior of a Platinum Electrode in Silicate Melts 1534

L. P. Kholpanov. Theory of Electrolysis on a Rotating Disc Electrode . . 1538

N. Ya. Bune, Ya. M. Kolotyrkin. Electrochemical Behavior of Nickel in Sulfuric Acid in the Presence of Various Oxidants 1543

P. G. Maslov. A Contribution to Methods of Investigating Reactivity of Radicals 1551

B. I. Brounshtein. Determination of the Optimum Number of Terms in the Asymptotic Expression for the Statistical Summation over Vibrational Energy Levels of Diatomic Molecules 1558

L. O. Kholpanov. Theory of Electrolysis on the Rotating Disc Electrode under Conditions of Combined Concentration and Chemical Polarization . . 1567

Z. A. Iofa, L. V. Komlev, V. S. Bagotskiĭ. Hydrogen Overvoltage on a Zinc Electrode in Alkaline Solution. Effect of Concentration of Potassium Hydroxide Solution 1571

A. A. Vecher, V. A. Geiderikh, Ya. I. Gerasimov. EMF Investigation of the Thermodynamic Properties of Binary Metallic Systems. VII 1578
Yu. G. Papulov, V. M. Tatevskiĭ. Potential Barriers of Internal Rotation in Alkanes 1586
N. A. Shishakov, N. K. Andrushchenko. Isomorphism of the Peroxides and Carbonyls of Platinum 1593
B. I. Sukhorukov, A. I. Finkel'shtein, E. N. Zilberman, A. E. Kulikova, V. I. Ganina. Spectroscopic Investigation of the Molecular Structure of Amide Hydrochlorides 1600
T. I. Pochekaeva. Catalytic and Electrolytic Hydrogenation of Organic Compounds on Platinum. II 1606
Ya. P. Gokhshtein, Gao Tsai-shen. Oscillographic Polarography. Kinetics of Cathodic and Anodic Polarization for UO_2^{2+} in $HClO_4$ 1611
G. A. Bogdanov, N. A. Korotchenko. Catalysis of H_2O_2 in the Presence of Ni $(OH)_2$ 1616
A. P. Glazkova, I. A. Tereshkin. Pressure Dependence of the Burning Velocity of Explosives 1622

Physicochemical Apparatus and Techniques

V. V. Ponomarev, T. A. Alekseeva. Massive Microcalorimeter for Heats of Combustion 1629
N. Ya. Turova. Apparatus for Electroconductivity Determinations of non-Aqueous Solutions 1634
Li Feng-i, V. B. Evdokimov. The Possibility of Using Faraday's Method as an Absolute Method 1636

Letters to the Editor

V. V. Sychev. Generalization of the Plank — Gibbs Equation to cover Caloric State Surfaces 1638
V. A. Kuznetsov, L. S. Zagainova. Zero Charge Potential of Indium 1640
A. I. Oshe, V. S. Bagotskiĭ. Mechanism of the Cathodic Reduction of Zinc Oxide Phase Layers on a Zinc Electrode 1641
G. M. Panchenkov, L. I. Pechalin. Determination of Once-Through Separation Factors of Sulfur Complex Compounds of SO_2 1643
S. I. Vetchinkin, N. D. Sokolov. Calculation of the System $He + He + H_2^+$ with the Aid of the Valence Structure Method 1645
V. K. Korovkin, I. A. Semiokhin, G. M. Panchenkov, Zhui Shi-chzuan. Separation of Oxygen Isotopes in the Electrosynthesis of Ozone. II 1648

Personalia

A. N. Terenin. The 60th Birthday Anniversary of A. G. Samartsev 1651